ДОКЛАДЫ

628

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

едакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, кад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. авного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

Том 118

ЯНВАРЬ — ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive
in 2023

https://archive.org/details/rossiiskaya-akademiya-nauk-doklady_1958_118_1

1 января

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

едакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,**
ад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам.
авного редактора), акад. **А. Л. Курсанов,** акад. **С. А. Лебедев,** акад.
И. Опарин (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,**
акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 118, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

АТЕМАТИКА

Стр.

Ф. А. Березин и **Ф. И. Карпелевич.** Зональные сферические функции и операторы Лапласа на некоторых симметрических пространствах 9
В. Г. Болтянский. Гомотопическая классификация векторных полей 13
Н. В. Ефимов и **С. Б. Стечкин.** Некоторые свойства чебышевских множеств . 17
Т. Ф. Иванов. Асимптотическое решение уравнения Томаса — Ферми . . . 20
В. А. Кондратьев. О колеблемости решений линейных дифференциальных уравнений третьего и четвертого порядков 22
В. П. Коноплев. Об асимптотическом представлении решений линейных дифференциальных уравнений второго порядка 25
К. Ф. Малявко. О сходимости рядов Фурье по системам типа $\{\varphi\ (nx)\}$, близким к тригонометрической системе 29
Я. Д. Мамедов. К задаче о продольном изгибе стержня переменной жесткости 33
С. М. Никольский. Теоремы вложения для функций с частными производными, рассматриваемыми в различных метриках 35
С. П. Пулькин. Задача Трикоми для общего уравнения Лаврентьева — Бицадзе 38
Р. Л. Фрум-Кетков. О поведении циклов, не гомологичных нулю, при отображении n-мерного многообразия в n-мерное евклидово пространство . . . 42
Ю. А. Шашкин. К вопросу об обратной задаче теории потенциала 45

ИЗИКА

Р. Г. Аннаев и **А. Алланазаров.** Исследование продольного и поперечного гальваномагнитных эффектов на монокристалле германия n-типа по главным кристаллографическим осям 47
М. А. Кривоглаз. О магнитном рассеянии тепловых нейтронов вблизи точки Кюри ферромагнетика или антиферромагнетика 51
А. Д. Лапин. Рассеяние звуковых волн в нерегулярных волноводах 55
А. А. Номофилов. Возможный случай распада τ'-мезона с вылетом электронно-позитронной пары 59
А. Павликовский и **В. Щурувна.** О применении метода дополнительных переменных Зубарева к статистической физике 61
Г. И. Плебанский. О спине τ-мезона 65

Стр

Г. Н. Флеров, Д. С. Клочков, В. С. Скобкин и В. В. Терентьев. Спонтанное деление Th^{232} и стабильность нуклонов 69
Э. В. Фрисман. Новые сведения об ориентации двойного лучепреломления в потоке растворов полимеров 72

БИОФИЗИКА

Р. Д. Гальцова и М. Н. Мейсель. Действие ионизирующих излучений на процессы аминирования, дезаминирования и переаминирования 75
А. Б. Гецова, Е. М. Лапинская и М. А. Хенох. Влияние ультразвука на развитие яиц дубового шелкопряда 78

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

К. М. Поливанов. Динамические характеристики элементов электрических цепей 8

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

И. М. Руманова. Кристаллическая структура астраханита 8

ХИМИЯ

Р. Б. Голубцова. Исследование металлического соединения, образующегося в сплавах железо — титан 8
М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов. Димеризация масляного альдегида при сверхвысоких давлениях 9
С. В. Завгородний и В. И. Сидельникова. Алкилирование дифенила псевдобутиленом в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$ 9
А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и П. Кнолль. Изучение стереохимии реакций замещения у олефинового атома углерода с помощью изотопного метода 9
Д. Павлов и Д. Лазаров. Полярографическое исследование комплексов трехвалентной сурьмы в растворах фтористого натрия 10
Викт. И. Спицын, А. В. Лапицкий, Р. И. Аистова, Д. Нишанов и В. А. Пчелкин. Изучение изотопного обмена кислорода между тяжелокислородной водой и некоторыми ниобатами и танталатами 10
А. В. Топчиев, Г. М. Егорова, Г. А. Алиева и В. В. Базилевич. Химический состав махачкалинской нефти 11
М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Л. И. Шмонина. Хлорирование диацетилена. Синтез гексахлорбутадиена-1,3 11

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. Акишин, Л. В. Вилков и В. М. Татевский. Электронографическое исследование строения молекулы хлоропрена 11
Н. Н. Грязев. Влияние ассоциации органических кислот на адсорбцию из неполярных растворителей 12
Н. А. Клейменов и А. Б. Налбандян. О взаимодействии между озоном и гидроперекисью метила 12
И. Ф. Франчук и А. И. Бродский. Изучение механизма электролитического образования и разложения перкарбоната, пербората и перфосфата изотопным методом 12

ГЕОХИМИЯ

Ю. А. Пряхина. К геохимии майкопских отложений Центрального Предкавказья 13

БИОХИМИЯ

Н. А. Вержбинская и Р. И. Волкова. Лабильные макроэргические фосфаты мозга в ряду позвоночных животных 13
Г. С. Ильин и К. Б. Серебровская. Деметилирование никотина и поглощение кислорода растениями табака 13
К. Г. Карагезян. Безусловнорефлекторные и условнорефлекторные сдвиги некоторых сторон системы свертывания крови и углеводного обмена при взаимодействиях различных доз адреналина 1
В. В. Юркевич и Л. Т. Городович. О синтетическом характере образования активной инвертазы у Saccharomyces globosus под влиянием препаратов дрожжевой инвертазы 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова и Т. П. Андреева. К вопросу о механизме жидкофазного окисления парафиновых углеводородов . . . 1

ГЕОЛОГИЯ

В. М. Богомазов. Вулканогенные фации в угленосном карбоне Северного Прибалхашья 1

Стр.

Н. С. Зайцев и В. В. Сажина. Кайнозойские базальты в зоне Саяно-Тувинского глубинного разлома (Тува) 156

В. И. Радушев и А. Г. Кобилев. К познанию диагенеза аллювиальных осадков аридной зоны седиментации 160

А. В. Сидоренко и О. И. Лунева. О слоистых текстурах в метаморфических толщах Кольского полуострова 164

Е. А. Слатвинская. Типы разрезов и условия образования угленосных отложений карбона Центрального Казахстана 167

И. Н. Сребродольская. О расчленении монгугайской свиты Южного Приморья по палеоботаническим данным 171

В. Н. Шилов. Новые данные о плиоценовом вулканизме Южного Сахалина 174

ТРОГРАФИЯ

С. А. Топорец. Об электропроводности петрографических ингредиентов сучанских каменных углей 177

СТОЛОГИЯ

В. А. Ексаева. О гистологическом строении пищевода некоторых холоднокровных 181

А. И. Жудина. Изменения элементов белой крови человека в условиях эксплантации 185

ИКРОБИОЛОГИЯ

Г. Ф. Гаузе, Л. П. Иваницкая и Г. Б. Владимирова. О цитохромной системе биохимических мутантов кишечной палочки и стафилококков с поврежденным окислением 189

ТАНИКА

Л. И. Смирнова. Способ размножения диатомовой водоросли Rhizosolenia alata Bright. 192

РФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. Н. Ананова. Морфология пыльцы Polygonum bistorta L. (нормально развитые и недоразвитые формы) 194

ЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. Чайлахян. Фотопериодическая восприимчивость изолированных листьев растений 197

ОЛОГИЯ

Э. А. Зеликман. О созревании гонад и плодовитости самок у массовых видов баренцовоморских эвфаузиид 201

Ю. И. Сорокин и А. Н. Мешков. Применение радиоактивного углерода C^{14} для определения усвояемости протококковых водорослей мотылей Tendipes Plumosus 205

CONTENTS

THEMATICS

Pages

F. A. Berezin and F. I. Karpelevich. Zonal spherical functions and Laplace's operators on some symmetrical spaces 9

V. G. Boltiansky. Homotopical classification of vector fields 13

N. V. Efimov and S. B. Stechkin. Some properties of Chebyshev sets 17

T. F. Ivanov. Asymptotic solution of Thomas — Fermi equation 20

V. A. Kondratiev. On the oscillation of solutions of linear differential equations of the third and fourth order 22

V. P. Konoplev. Asymptotic representation of solutions of second order linear differential equations 25

K. F. Malavko. Convergence of Fourier series in systems of type $\{\varphi(nx)\}$ close to a trigonometric system 29

J. D. Mamedov. On the problem of the axial bending of a rod of variable rigidity 33

S. M. Nikolsky. Imbedding theorems for functions with partial derivatives, considered in different metrics 35

S. P. Pulkin. The Tricomi problem for the general equation of Lavrentiev — Bitzadze 38

R. L. Frum-Ketkov. The behaviour of cycles not homologous to zero when a n-dimensional manifold is mapped into n-dimensional Euclidean space . . . 42

Yu. A. Shashkin. On the inverse problem of the potential theory 45

PHYSICS Page

R. G. Annaev and **A. Allanazarov.** Investigation of the longitudinal and transverse galvanomagnetic effect in n-type germanium single crystals cut out along the main crystallographic axes 47
M. A. Krivoglaz. On the magnetic scattering of thermal neutrons near the Curie point of a ferromagnetic or antiferromagnetic 51
A. D. Lapin. The scattering of sound waves in non-regular wave guides . . . 55
A. A. Nomofilov. τ'- Meson decay with the formation of an electron-positron pair 59
A. Pavlikovsky and **V. Shchuruvna.** The use of Zubarev's method of added variables in the statistical physics 61
G. I. Plebansky. On the spin of the τ-meson 65
G. N. Flerov, D. S. Klochkov, V. S. Skobkin and **V. V. Terentiev.** Spontaneous division of Th^{232} and the stability of nucleons 69
E. V. Frisman. New data on the orientation of birefringence in a flow of polymer solutions 72

BIOPHYSICS

R. D. Galtsova and **M. N. Meisel.** The effect of ionizing radiation upon amination, desamination and transamination processes 75
A. B. Getsova, E. M. Lapinskaia and **M. A. Khenokh.** The development of eggs in Antheraea pernyi under the influence of ultra-sonic treatment 78

ELECTRICAL ENGINEERING

K. M. Polivanov. The dynamical characteristics of electric circuit elements . . 80

CRYSTALLOGRPHY

I. M. Rumanova. The crystalline structure of astrakhanite 84

CHEMISTRY

R. B. Golubtsova. Investigation of a metallic compound formed in iron — titanium alloys 89
M. G. Gonikberg and **B. S. Elianov.** Dimerization of butyraldehyde at superhigh pressures 92
S. V. Zavgorodny and **V. I. Sidelnikova.** The alkylation of diphenyl by pseudobutylene in the presence of $BF_3 \cdot H_3PO_4$ 96
A. N. Nesmeianov, O. E. Reutow and **P. Knoll.** The use of the isotopic method in studying the stereochemistry of replacement reactions of an olefine carbon atom 99
D. Pavlov and **D. Lazarov.** A polarographic study of trivalent antimony complexes in sodium fluoride solutions 103
Vikt. I. Spitzyn, A. V. Lapitsky, R. I. Aistova, D. Nishanov and **V. A. Pchelkin.** A study of the isotopic exchange of oxygen between heavy-oxygen water and some niobates and tantalates 107
A. V. Topchiev, G. M. Egorova, G. A. Alieva and **V. V. Bazilevich.** The chemical composition of the Makhach-Kala oil 110
M. F. Shostakovsky, E. S. Shapiro and **L. I. Shmonina.** Diacetylene chlorination. The synthesis of hexachlorobutadiene-1,3 114

PHYSICAL CHEMISTRY

P. A. Akishin, L. V. Vilkov and **V. M. Tatevsky.** Electron diffraction study of the chloroprene molecule 117
N. N. Griazev. The influence of the association of organic acids on their adsorption from non-polar solvents 12
N. A. Kleimenov and **A. B. Nalbandian.** Interaction between ozone and methyl hydroperoxide 125
I. F. Franchuk and **A. E. Brodsky.** The use of the isotopic method in studying the mechanism of electrolytic formation and decomposition of percarbonate, perborate and perphosphate 128

GEOCHEMISTRY

Yu. A. Priakhina. A contribution to the geochemistry of Maikop deposits of Central Cis-Caucasia 13

BIOCHEMISTRY

N. A. Verjbinskaia and **R. T. Volkova.** Labile macroergetic phosphates of the brain within the vertebrate series 13

14

Pages

G. S. Ilyin and **K. B. Serebrovskaia.** Demethylation of nicotine and oxygen absorption by tobacco plants 139
K. G. Karagezian. Unconditiond-reflectory and conditioned-reflectory shifts in certain aspects of the blood clotting system and of the carbohydrate exchange observed under the influence of various adrenalin doses . 142
V. V. Yurkevich and **L. T. Gorodovich.** The synthetic nature of active invertase formation in Saccharomyces globosus under the influence of yeast invertase preparations 146

HEMICAL TECHNOLOGY

A. N. Bashkirov, V. V. Kamzolkin, K. M. Sokova and **T. P. Andreeva.** The mechanism of liquid phase oxidation of paraffins 149

EOLOGY

V. M. Bogomazov. Volcanogenic facies in the coal-bearing Carboniferous of the Northern Near-Balkhash region 153
N. S. Zaitsev and **V. V. Sazhina.** Cenozoic basalts within the zone of the Sayany-Tuva deep-seated break (Tuva) 156
V. I. Radushev and **A. G. Kobilev.** Data on the diagenesis of alluvial sediments within the arid zone of sedimentation 160
A. V. Sidorenko and **O. I. Luneva.** On sedimentary textures in the metamorphic strata of the Kola Peninsula 164
E. A. Slatvinskaia. Facies types and formation conditions of Carboniferous deposits of Central Kazakhstan 167
I. N. Srebrodolskaia. On the subdivision of the Mongugay suite of South Primorye according the paleobotanic data 171
V. N. Shilov. New data concerning Pliocenic volcanism of South Sakhalin . . . 174

ETROGRAPHY

S. A. Toporets. On the electrical conductivity of petrographic components of Suchansk coals 177

ISTOLOGY

V. A. Eksaeva. On the histological structure of the oesophagus in certain poikilothermal animals 181
A. I. Zhudina. Changes observed in the white blood elements of humans under conditions of explantation 185

ICROBIOLOGY

G. F. Gause, L. P. Ivanitskaia and **G. B. Vladimirova.** On a cytochromic system of biochemical mutants of Bacterium coli and Staphylococci with disturbed oxidation 189

OTANY

L. I. Smirnova. The mode of propagation in the Diatom alga Rhizosolenia alata Bright 192

LANT MORPHOLOGY

E. N. Ananova. The morphology of Polygonum bistorta L. pollen (normally developed and underdeveloped forms) 194

LANT PHYSIOLOGY

M. Kh. Chaylakhian. Photoperiodic susceptibility of isolated leaves of plants 197

OOLOGY

E. A. Zelikman. On the ripening of gonads and female fertility in the mass species of Barents Sea Euphausiidae 201
Yu. I. Sorokin and **A. N. Meshkov.** Assimilation of Protococcus algae by Tendipes plumosus, determined with the aid of radioactive carbon C^{14} 205

Т-00247. Подписано к печати 30/I-58 г. Тираж 5400 экз. Заказ 2294
Формат бумаги $70 \times 108^{1}/_{16}$. Бум. л. $6^{1}/_{2}$ Печ. л. 17,81+3 вкл. Уч.-изд. л. 17,5

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

Ф. А. БЕРЕЗИН и Ф. И. КАРПЕЛЕВИЧ

НАЛЬНЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ОПЕРАТОРЫ ЛАПЛАСА НА НЕКОТОРЫХ СИММЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 24 VI 1957)

Пусть $\mathfrak{M} = G/H$ — однородное пространство, стационарную подгруппу
которого мы будем предполагать компактной. Рассмотрим на $\mathfrak{M}$ диф-
енциальный оператор Δ, перестановочный с операторами сдвига $f(M) \to$
$f(gM)$. Такие дифференциальные операторы образуют кольцо и назы-
тся операторами Лапласа на $\mathfrak{M}$ (¹). Пусть R — совокупность
нкций на $\mathfrak{M}$, постоянных на поверхностях транзитивности подгруппы
(Очевидно, что R можно интерпретировать как совокупность функций,
тоянных на двусторонних классах смежности группы G по H.) Если
— оператор Лапласа и $f \in R$, то $\Delta f \in R$. Следовательно, всякий оператор
пласа индуцирует некоторый дифференциальный оператор на R, который
называем радиальной частью оператора Δ и обозначаем
ез $\overset{0}{\Delta}$. В настоящей работе вычисляются радиальные части операторов
пласа и зональные сферические функции, принадлежащие неприводимым
дставлениям, для некоторых симметрических пространств, именно: для
остранства $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$ $(n \geqslant 2k)$ — многообразия k-мерных подпространств n-
оного комплексного пространства (так называемые комплексные прост-
ства Грассмана), а также для двух других симметрических пространств
$_{,k}$ и $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$, которые тесно связаны с $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$ и будут описаны ниже.

Если пространство $\mathfrak{M}$ симметрическое, то сферические функции φ,
надлежащие неприводимым представлениям группы G, удовлетворяют
теме уравнений (¹)

$$\Delta\varphi = \lambda(\Delta)\,\varphi, \tag{1}$$

$\Delta \to \lambda(\Delta)$ — гомоморфизм кольца операторов Лапласа в поле ком-
ксных чисел.

В случае, когда φ — зональная сферическая функция, систему (1)
кно переписать в виде

$$\overset{0}{\Delta}\varphi = \lambda(\Delta)\,\varphi. \tag{2}$$

Заметим теперь, что если группа G движений симметрического про-
анства $\mathfrak{M}$ полупроста, то всякий элемент g из G представим в виде

$$g = h_1 \varepsilon h_2, \tag{3}$$

h_1 и h_2 из H, а ε принадлежит некоторой коммутативной подгруппе E (²).
Совокупность внутренних автоморфизмов $g \to hgh^{-1}$ $(h \in H)$ группы G,
еводящих E в себя, индуцирует на E некоторую конечную группу S
оморфизмов E. Формула (3) сопоставляет каждому элементу g из G
ечное число элементов ε из E. Элементы ε_1 и ε_2 соответствуют по
муле (3) одному элементу g тогда и только тогда, когда их квадраты

могут быть переведены друг в друга посредством группы S. Отсюда видно, что всякую функцию из R, т. е. функцию, постоянную на двухсторонних классах смежности по H, можно рассматривать как функцию от ε^2, причем такую, что $f(\varepsilon^2) = f(s\varepsilon^2)$ для любого s из S. Из сказанного следует также, что оператор $\overset{0}{\Delta}$ может быть интерпретирован как дифференциальный оператор на E.

Пусть теперь $\mathfrak{M}^+_{n,k}$ — комплексное грассманово пространство. Группой движений $\mathfrak{M}^+_{n,k}$ является группа $SU(n)$ — унимодулярных унитарных преобразований n-мерного комплексного пространства; стационарной подгруппой H — подгруппа $SU(n)$, оставляющая инвариантным некоторое k-мерное подпространство. В группу E можно ввести канонические координаты $t_1, \dots, t_k$ так, что группа S будет состоять из всевозможных перестановок переменных $t_1, \dots, t_k$ и всевозможных изменений знака у них *.

В координатах $t_1, \dots, t_k$ радиальные части операторов Лапласа на $\mathfrak{M}^+_{n,k}$ записываются в виде

$$\overset{0}{\Delta} = \frac{1}{j(t)} P(L_1, \dots, L_k)\, j(t), \tag{4}$$

где

$$j(t) = \prod_{p<q} (\sin^2 t_p - \sin^2 t_q),$$

$$L_p = \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial t_p^2} + \frac{1}{2} [\operatorname{ctg} 2t_p + (n - 2k) \operatorname{ctg} t_p] \frac{\partial}{\partial t_p},$$

$P(x_1, \dots, x_k)$ — произвольный симметрический многочлен от $x_1, \dots, x_k$.

Решая систему (2) и учитывая, что зональная сферическая функция φ должна быть полиномом от e^{2it_p} и обладать указанными ранее свойствами симметрии, получаем **

$$\varphi = \frac{d(r_1, \dots, r_k)}{j(t)} \lambda(r_1, \dots, r_k), \tag{5}$$

где

$$d(r_1, \dots, r_k) = \det \| J^m_{r_j}(x_i) \|; \quad m = n - 2k; \quad x_i = \sin^2 t_i;$$

$$J^m_r(x) = F(m + r + 1, \ -r, \ m + 1; \ x);$$

$F(\alpha, \beta, \gamma; x)$ — гипергеометрическая функция;

$$\lambda(r_1, \dots, r_k) = \frac{1}{\prod\limits_{i<j} (\rho_i - \rho_j)} \prod_{s=1}^{k-1} s!\,(m + s)^{k-s}; \quad \rho_i = -r_i(m + 1 + r_i).$$

Отметим, что функции $J^m_r(x)$ с точностью до постоянного множителя совпадают с полиномами Якоби $P^{(m,0)}_r(\cos 2t)$. Числа $r_1, \dots, r_k$ связаны с гомоморфизмом $\Delta \to \lambda(\Delta)$ и старшим весом представления, которому при надлежит φ, так: если Δ задается формулой (4), то

$$\lambda(\Delta) = P(\rho_1, \dots, \rho_k), \quad r_i = p_i + k - i, \tag{6}$$

где $p_1, \dots, p_k$ — числа, задающие представление. (Если $l_1 \geqslant l_2 \geqslant \dots \geqslant l_n$ — координаты старшего веса представления по Картану и $\sum l_i = 0$, т $p_i = l_i = -l_{n-i+1}$, $i = 1, \dots, k$, а остальные l_i равны 0.) Из формулы (6) идно, что гомоморфизм $\Delta\to\lambda(\Delta)$ определяет старший вес представления, еализующегося в сферических функциях. Формула (5) для функции φ ожет быть также получена путем ортогонализации последовательности имметрических многочленов от $\sin^2 t_1, \ldots, \sin^2 t_k$ с весом, равным $(t)^2\prod|\sin 2t_i|\sin^2 t_i$. (Если группа G компактна, то зональные сферические ункции, принадлежащие неприводимым представлениям, образуют полную ртогональную систему функций в R с весом, который индуцируется инваиантной мерой в $\mathfrak{M}$. Для пространства $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$ этот вес равен $(t)^2\prod|\sin 2t_l|\sin^2 t_l$.)

---

* $e^{\pm it_1}, \dots, e^{\pm it_k}$ — характеристические корни преобразования из E (остальные корн равны 1).

** Функция φ пронормирована так, что $\varphi(0) = 1$.

Другими пространствами, для которых вычисляются радиальные части ператоров Лапласа и зональные сферические функции, являются двойстенное по Картану к $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$ пространство $\mathfrak{M}^{-}_{n,k}$ и пространство $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$, котоое можно считать предельным для $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$ и $\mathfrak{M}^{-}_{n,k}$.

Группа G движений пространства $\mathfrak{M}^{-}_{n,k}$ есть группа всех унимодулярых комплексных матриц n-го порядка, которые сохраняют форму

$$\sum_{1}^{k} z_i\bar{z}_i - \sum_{k+1}^{n} z_i\bar{z}_i.$$

Стационарная подгруппа $H = G \cap SU(n)$ совпадает, очевидно, о стационарной подгруппой пространства $\mathfrak{M}^{+}_{n,k}$. Формулы для операторов Іапласа на $\mathfrak{M}^{-}_{n,k}$ и зональных сферических функций можно получить из ормул (4) и (5), соответственно, если в них заменить t на $\sqrt{-1}\, t$.

Связь между гомоморфизмом $\Delta\to\lambda(\Delta)$ и числами $r_1, \ldots, r_k$ по-прежему задается формулой (6). Из формулы (6) видно, что гомоморфизм $\to\lambda(\Delta)$ однозначно определяет систему чисел $(\rho_1, \ldots, \rho_k)$, рассматриваеых с точностью до всевозможных перестановок. В свою очередь, система $\rho_1, \ldots, \rho_k)$ однозначно определяет по формуле (5) функцию φ, а значит, представление, реализующееся в сферических функциях. При произольных комплексных $\rho_1, \ldots, \rho_k$ соответствующее представление есть предтавление с помощью ограниченных операторов в банаховом пространстве. При вещественных целых $r_1, \ldots, r_k$ это представление конечномерно. Если истема чисел $(\rho_1, \ldots, \rho_k)$ совпадает с системой чисел $(\bar{\rho}_{i_1}, \ldots, \bar{\rho}_{i_k})$ $(i_1, \ldots, i_k$ — екоторая перестановка индексов $1, \ldots, k)$, то представление допускает нвариантную эрмитову форму, быть может, не положительно-опредеенную.

Пространство $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$ есть пространство всевозможных комплексных атриц с k строками и $n-k$ столбцами. Движения в $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$ задаются форулой $A\to U_k A U_{n-k}^{-1} + B$, где U_k и U_{n-k} — произвольные унитарные матицы порядка k и $n-k$, соответственно, связанные соотношением $\det U_k \cdot \det U_{n-k} = 1$, а A и B из $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$. Хотя группа движений пространства $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$ еполупроста, для $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$ выполняется ряд утверждений теории симметриеских пространств с полупростой группой движений. В частности, сфеические функции на $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$ являются собственными для операторов Лаласа. Всякий элемент из $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$ представим в виде $U_k E U_{n-k}^{-1}$, где E — атрица из $\mathfrak{M}^{0}_{n,k}$ вида

$$E = \begin{pmatrix} t_1 & & & \\ & \cdot & 0 & \\ & \cdot & & \\ 0 & \cdot & & \\ & & t_k & 0\ldots 0 \end{pmatrix},$$

ричем числа $t_1, \ldots, t_k$ вещественны и определены с точностью до произольной перестановки и произвольного изменения знака. Следовательно, операторы $\overset{0}{\Delta}$ являются операторами в пространстве симметрических четных функций от $t_1, \dots, t_k$.

Радиальная часть операторов Лапласа на $\mathfrak{M}^0_{n,k}$ имеет вид

$$\overset{0}{\Delta} = \frac{1}{j(t)} P(L_1, \dots, L_k)\, j(t), \tag{7}$$

где

$$j(t) = \prod_{p<q} (t_p^2 - t_q^2); \quad L_p = \frac{\partial^2}{\partial t_p^2} + \frac{1+2m}{t_p} \frac{\partial}{\partial t_p}; \; m = n - 2k;$$

$P(x_1, \dots, x_k)$ — произвольный симметрический многочлен от $x_1, \dots, x_k$.

Зональная сферическая функция φ имеет вид*

$$\varphi = \frac{d(r_1, \dots, r_k)}{j(t)} \lambda(r_1, \dots, r_k), \tag{8}$$

где

$$d(r_1, \dots, r_k) = \det \| P(r_i t_j) \|; \; P(x) = \frac{1}{x^m} J_m(x);$$

$J_m(x)$ — функция Бесселя;

$$\lambda = \frac{m!\,(m+1)! \dots (m+k-1)!\, 2^{k(k-1)}}{\prod\limits_{i<j} (\rho_i - \rho_j)}; \quad \rho_i = -r_i^2.$$

Числа $r_1, \dots, r_k$ с гомоморфизмом $\Delta \to \lambda(\Delta)$ связаны следующим образом. Если оператор задается формулой (7), то

$$\lambda(\Delta) = P(\rho_1, \dots, \rho_k). \tag{9}$$

Из формул (8) и (9) видно, что представление задается системой чисел $(\rho_1, \dots, \rho_k)$, рассматриваемых с точностью до всевозможных перестановок. При вещественных $\rho_1, \dots, \rho_k$ это представление допускает инвариантную эрмитову форму.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Гельфанд, ДАН, 70, № 1 (1950). [2] E. Cartan, Rend. Circ. Matem. Palermo, 53, 217 (1929).

---

* Функция φ пронормирована так, что $\varphi(0) = 1$.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

В. Г. БОЛТЯНСКИЙ

ГОМОТОПИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕКТОРНЫХ ПОЛЕЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 25 VI 1957)

Как известно (^{1}), на гладком замкнутом многообразии M^n тогда и только
огда можно построить не имеющее особенностей поле единичных касатель-
ых векторов, когда эйлерова характеристика многообразия M^n равна ну-
о. В дальнейшем все многообразия предполагаются ориентируемыми, глад-
ими, замкнутыми и имеющими равную нулю эйлерову характеристику,
все векторные поля — нормированными (единичными) и, если не указано
ротивного, не имеющими особенностей (т. е. непрерывными). Без ограни-
ения общности можно считать, что в рассматриваемом многообразии вве-
ена риманова метрика, благодаря чему, в частности, можно будет говорить
б углах между векторами, заданными в одной и той же точке.

В настоящей заметке дается гомотопическая классификация векторных
олей на n-мерном многообразии. При $n \leqslant 3$ она получается в качестве три-
иального следствия некоторых известных результатов (см. ниже). При
$\geqslant 4$ классификация получается на основании моих результатов о гомотопи-
еской классификации секущих поверхностей и заключается в том, что *каждо-*
у элементу целочисленной группы контрагомологий $H^{n-1}(M^n)$ (мы заменяем
ермин «когомологии» более правильным, на наш взгляд, термином «контра-
омологии») *соответствуют при $n \geqslant 4$ ровно два гомотопических класса век-*
орных полей.

Более полно:

Теорема. *Пусть K^n — симплициальное (или клеточное) разбиение*
-мерного многообразия M^n (о триангулируемости гладких многообразий
м. (^{2})). Два векторных поля на M^n будем называть $(n-1)$-гомотопными,
ли они, рассматриваемые только на $(n-1)$-мерном остове K^{n-1},
мотопны между собой. Тогда $(n-1)$-гомотопические классы векторных
олей на M^n находятся во взаимно-однозначном соответствии с элемен-
ами группы $H^{n-1}(M^n)$, а при $n \geqslant 4$ каждый $(n-1)$-гомотопический
ласс распадается ровно на два гомотопических класса, чем и дается
олная гомотопическая классификация векторных полей на M^n при
$\geqslant 4$.

Доказательство. Множество $T(M^n)$ всех единичных касательных
M^n векторов является косым произведением («касательный пучок») с
азой M^n и слоем S^{n-1}; структурной группой является группа $SO(n)$
ращений сферы S^{n-1}. Каждые два векторные поля $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$ на M^n могут
ыть при помощи деформации приведены к совпадению на остове K^{n-2},
осле чего для них определится $(n-1)$-мерная различающая $\partial^{n-1}(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2)$,
оторая является контрациклом, так как оба поля $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$ заданы на
сем многообразии M^n. Сам контрацикл $\partial^{n-1}(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2)$ зависит от выбора
казанной деформации, но его класс контрагомологий $D^{n-1}(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2) \in$
$H^{n-1}(K^n, \pi_{n-1}(S^{n-1}))$ однозначно определен векторными полями $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$.
иксируем какое-либо одно векторное поле $\mathfrak{S}_0$. Тогда для любого
лемента $D^{n-1} \in H^{n-1}(K^n, \pi_{n-1}(S^{n-1}))$ существует такое векторное поле $\mathfrak{S}$
а M^n, что $D^{n-1}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}) = D^{n-1}$; далее, для $(n-1)$-гомотопности полей

$\mathfrak{S}_1$ и $\mathfrak{S}_2$ необходимо и достаточно выполнение равенства $D^{n-1}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}_1) = D^{n-1}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}_2)$. Таким образом, *соответствие $\mathfrak{S} \to D^{n-1}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ устанавливает взаимно-однозначное отображение множества всех $(n-1)$-гомотопических классов векторных полей на множество всех элементов группы $H^{n-1}(K^n, \pi_{n-1}(S^{n-1}))$, или, что то же самое, — целочисленной группы контрагомологий $H^{n-1}(M^n)$*. Это, по сути дела, — классификационная теорема Хопфа — Уитни. Она без труда вытекает из обычных свойств различающих и препятствий (см., например, (3)).

Остается показать — и в этом заключается теорема, — что каждый $(n-1)$-гомотопический класс распадается при $n \geqslant 4$ ровно на два гомотопических класса. Здесь мы и воспользуемся теоремой о классификации секущих поверхностей, упоминаемой в (4). Все векторные поля, принадлежащие одному и тому же $(n-1)$-гомотопическому классу, могут быть при помощи деформаций приведены к совпадению на остове K^{n-1}. Поэтому мы будем рассматривать только векторные поля, совпадающие друг с другом на остове K^{n-1}. Согласно упоминаемой в (4) классификационной теореме векторные поля $\mathfrak{S}_1$ и $\mathfrak{S}_2$, совпадающие на остове K^{n-1}, тогда и только тогда гомотопны между собой, когда

$$D^n(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2) = \widetilde{Y}^2 \smile \Lambda^{n-2} + \mathrm{Sq}^2\Lambda^{n-2} \quad (n \geqslant 4), \tag{1}$$

где $D^n(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2)$ — класс контрагомологий n-мерной различающей этих полей; смысл выражения, стоящего в правой части, мы обсудим ниже.

Основная лемма. *Для любого элемента $\Lambda^{n-2} \in H^{n-2}(K^n, \pi_{n-1}(S^{n-1}))$ выражение, стоящее в правой части соотношения* (1), *обращается в нуль.*

Из основной леммы и условия (1) вытекает, что два векторных поля $\mathfrak{S}_1$ и $\mathfrak{S}_2$, совпадающих на остове K^{n-1}, тогда и только тогда гомотопны между собой, когда

$$D^n(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2) = 0. \tag{2}$$

Но $D^n(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2)$ есть элемент группы $H^n(K^n, \pi_n(S^{n-1}))$, которая является группой порядка два (ибо $n \geqslant 4$). Поэтому $D^n(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2)$ может принимать два различных значения, в связи с чем из необходимого и достаточного условия гомотопности (2) вытекает существование ровно двух гомотопических классов в каждом $(n-1)$-гомотопическом классе векторных полей. Итак, остается доказать основную лемму.

Класс контрагомологий $\widetilde{Y}^2$ и тройки групп, необходимые для определения операций $\smile$ и Sq^2, подробно описаны в (3) (стр. 112—115). В рассматриваемом нами случае касательного пучка $T(M^n)$ класс контрагомологий $\widetilde{Y}^2$ совпадает с двумерным характеристическим классом Штифеля многообразия M^n. Так как $\pi_{n-1}(S^{n-1})$ — свободная циклическая группа, а $\pi_n(S^{n-1})$ — группа порядка два, то мы условимся отождествлять первую с аддитивной группой целых чисел, а вторую — с группой вычетов по модулю 2. Согласно (3) операция Sq^2 определяется так же, как и в стинродовской классификационной теореме $M^n \to S^{n-1}$, т. е. пара групп $(\pi_{n-1}(S^{n-1}), \pi_n(S^{n-1}))$ получается при рассмотрении обычного умножения целых чисел с последующим приведением по модулю 2. Наконец, из формулы (14) работы (3) легко следует (см., например, стр. 194—196 работы (5), где подробно проведены вычисления), что при определении операции $\smile$ в указанной выше формуле (1) также применяется обычное умножение коэффициентов (т. е. умножение вычетов по модулю 2 на целые числа).

Пусть Λ^{n-2} — произвольный элемент группы $H^{n-2}(K^n, \pi_{n-1}(S^{n-1}))$, а $V^2 \in H_2(K^n, \pi_{n-1}(S^{n-1}))$ — двойственный ему в смысле Пуанкаре двумерный класс гомологий. Так как группу $\pi_{n-1}(S^{n-1})$ мы условились отождествлять с аддитивной группой целых чисел, то V^2 — целочисленный

умерный класс гомологий. Согласно (6) существует в M^n гладкая дву-
рная ориентируемая поверхность P^2, которая, взятая в некоторой ориен-
ции, является циклом, определяющим класс гомологий V^2. Выберем на
одну точку a и построим на $P^2\setminus a$ векторные поля $v_1, \dots, v_{n-2}$, по-
рно ортогональные между собой, ортогональные к поверхности P^2 и
сательные к M^n. При обходе вокруг точки a по малой окружности O,
жащей на поверхности P^2, векторные поля $v_1, \dots, v_{n-2}$ меняются, чем
дается отображение окружности O в $SO(n-2)$. Оно определяет «индекс»
точки a, являющийся элементом группы $\pi_1(SO(n-2))$, т. е. целым
слом при $n=4$ и вычетом по модулю 2 при $n>4$.

Лемма 1. *Соотношения* $\mathrm{Sq}^2\Lambda^{n-2}=0$ *и* $\alpha\equiv 0 \pmod 2$ *эквивалентны.*

Для доказательства обозначим через V_x, $x \in P^2$, нормальный к P^2
одезический $(n-2)$-мерный шар радиуса ε с центром в точке x. Число
>0 выберем настолько малым, чтобы шары попарно не пересекались.
бъединение всех этих шаров представляет собой замкнутую окрестность
поверхности P^2 в M^n. Обозначим через φ_x, $x \neq a$, гомеоморфное отоб-
жение шара V_x на фиксированный $(n-2)$-мерный шар E, переводящее
правления векторов $v_1, \dots, v_{n-2}$, взятых в точке x, в фиксированные
парно ортогональные радиусы шара E. Через φ обозначим отображение
ожества $U\setminus V_a$ на E, совпадающее на шаре V_x, $x \neq a$, с отображением
. Пусть теперь ψ — отображение шара E на S^{n-2}, переводящее всю
аницу шара E в одну точку $q \in S^{n-2}$ и имеющее степень 1. Через f
означим отображение множества $M^n\setminus V_a$ в S^{n-2}, совпадающее с $\psi\circ\varphi$ на
$\setminus V_a$ и переводящее множество $M^n\setminus U$ в точку q. При достаточно малом
можно считать, что отображение f определено на всем остове K^{n-1}, и
трудно видеть, что его характеристический класс f^*s^{n-2} (где s^{n-2} —
разующий элемент группы $H^{n-2}(S^{n-2})$) равен Λ^{n-2}. Поэтому второе
епятствие для отображения f, согласно стинродовской классификацион-
й теореме ((5), § 14), равно $\mathrm{Sq}^2\Lambda^{n-2}$. Но это препятствие определяется
ображением f, рассматриваемым на $(n-1)$-мерной сфере S^{n-1}, лежа-
ей в M^n и окружающей шар V_a. Это последнее отображение может
ть исследовано дословно так же, как в цитированных выше работах
), формула (14) или (5), стр. 194—196), из которых заключаем, что
о отображение $S^{n-1} \to S^{n-2}$ определяет элемент группы $\pi_{n-1}(S^{n-2})$, име-
ций «ту же четность», что и α. Для доказательства леммы 1 остается
оизвести приведение по модулю 2 в случае $n=4$. (Заметим, что мы
спользовались в доказательстве леммы 1 другими, но изоморфными
ежним областями коэффициентов, т. е., например, $\pi_{n-2}(S^{n-2})$ вместо
$_{-1}(S^{n-1})$.)

Лемма 2. *Сравнение* $\alpha\equiv 0 \pmod 2$ *эквивалентно тому, что на всей*
верхности P^2 *можно построить* n *взаимно ортогональных (касатель-*
ых к M^n, *но произвольно расположенных относительно* P^2) *векторных*
лей.

Для доказательства, кроме полей $v_1, \dots, v_{n-2}$, нормальных к P^2,
строим на $P^2\setminus a$ два взаимно ортогональных касательных к P^2 поля u_1,
. При обходе вокруг точки a поля u_1, u_2 совершают четное число
оротов (ибо поверхность P^2 имеет четную эйлерову характеристику).
ы можем считать, что на одной половине окружности O постоянны поля
, u_2, а меняются $v_1, \dots, v_{n-2}$, а на другой половине постоянны поля
, $\dots, v_{n-2}$, а меняются u_1, u_2. Так как группа $\pi_1(SO(n))$ имеет порядок
а, то вторая из указанных половин окружности определяет тривиаль-
й элемент этой группы, а первая половина определяет элемент, кото-
й тривиален тогда и только тогда, когда $\alpha\equiv 0 \pmod 2$. Таким образом,
обенность векторных полей $u_1, u_2, v_1, \dots, v_{n-2}$ в окрестности точки a
транима тогда и только тогда, когда $\alpha\equiv 0 \pmod 2$. (Устранимость этой
обенности не зависит от какого-либо специального выбора полей, так
к она связана с характеристическим классом соответствующего косого
оизведения.)

Лемма 3. *На поверхности $P^2 \subset M^n$ тогда и только тогда можно построить n взаимно ортогональных полей, когда $\widetilde{Y}^2 \smile \Lambda^{n-2} = 0$.*

Действительно равенство $\widetilde{Y}^2 \smile \Lambda^{n-2} = 0$ равносильно тому, что скалярное произведение цикла P^2 и контрацикла $\widetilde{y}^2 \in \widetilde{Y}^2$ равно нулю, или, иначе, что индекс пересечения цикла P^2 с $(n-2)$-мерным штифелевским циклом особенностей равен нулю. Из этого без труда вытекает справедливость леммы 3.

Из лемм 1—3 следует, что $\mathrm{Sq}^2\Lambda^{n-2} = \widetilde{Y}^2 \smile \Lambda^{n-2}$ (ибо и правая и левая части суть вычеты по модулю 2), откуда сразу вытекает справедливость основной леммы. Тем самым и наша основная теорема полностью доказана. (Частный, впрочем совершенно тривиальный, случай этой теоремы, когда $M^n = S^n$, был без доказательства указан Вейером (7).)

Обратимся теперь к случаям $n \leqslant 3$. Как известно, многообразие M^n называется параллелизуемым, если на нем можно построить параллелизующую систему, т. е. n взаимно ортогональных векторных полей. Единственным (связным) одномерным многообразием является окружность; она тривиальным образом параллелизуема. Единственным (связным) двумерным ориентируемым многообразием с нулевой эйлеровой характеристикой является тор. Он также параллелизуем. Наконец, любое ориентируемое трехмерное многообразие также параллелизуемо (8). Итак, при $n \leqslant 3$ все рассматриваемые многообразия параллелизуемы. Но гомотопическая классификация векторных полей на параллелизуемом многообразии M^n эквивалентна гомотопической классификации отображений этого многообразия в сферу S^{n-1} (ибо каждый вектор поля можно разлагать по векторам параллелизующей системы). Классификация эта при $n = 1, 2$ тривиальна, а классификация отображений $M^3 \to S^2$ была дана Л. С. Понтрягиным) (5), § 14).

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Hopf, Math. Ann., **96**, 225 (1927). [2] S. Cairns, Ann. Math., **35**, 579 (1934). [3] В. Болтянский, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, 99 (1956). [4] В. Болтянский, Тр. 3-го Всесоюзн. матем. съезда, **2**, 52, 1956. [5] В. Болтянский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **47** (1955). [6] R. Thom, Comm. Math. Helv., **28**, 17 (1954). [7] J. Weier, C. R., **243**, 1995 (1956). [8] E. Stiefel, Comm. Math. Helv., **8**, 3 (1936).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

Н. В. ЕФИМОВ и С. Б. СТЕЧКИН

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЧЕБЫШЕВСКИХ МНОЖЕСТВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 VI 1957)

1°. Мы рассматриваем банахово пространство X и некоторое множество $\subset X$; как обычно, мы называем расстоянием от $x \in X$ до M число

$$\rho(x, M) = \inf_{y \in M} \| x - y \|.$$

В связи с задачей о наилучших приближениях будем называть M: 1) множеством существования, если для любого $x \in X$ найдется бли- ший элемент $y \in M$, т. е. найдется $y \in M$ такой, что $\rho(x, M) = \rho(x, y)$; ножеством единственности, если для любого $x \in X$ най- ся не более одного ближайшего элемента $y \in M$. Множество, которое од- ременно является множеством существования и единственности, назо- чебышевским. В дальнейшем M предполагается ограниченным.

2°. Настоящая заметка в основном посвящена следующему вопросу: овы соотношения между классом чебышевских и классом выпуклых жеств? В частности, при каких условиях на банахово пространство X кно утверждать, что каждое чебышевское множество $M \subset X$ является выпу- лым? Ниже дается решение этой задачи в случае n-мерного пространства попутно сообщаются некоторые простые геометрические предложения, аведливые в произвольном X.

3°. Очевидно, каждое множество существования, а следовательно, и каж- чебышевское множество является замкнутым. Поэтому в дальнейшем ь идет лишь о замкнутых множествах.

Простейшие примеры показывают, что возможны банаховы простран- а X (или X_n), в которых существуют чебышевские не выпуклые и выпук- не чебышевские множества. В самом деле, пусть X_2 — евклидова пло- сть, на которой введена новая метрика так, что в качестве единичной ужности принят евклидов квадрат K. Тогда в X_2 существуют выпуклые жества, которые не являются чебышевскими, например K; ясно, что ность дела здесь заключается в наличии на единичной окружности пря- инейных отрезков. С другой стороны, в X_2 существуют чебышевские жества, которые не являются выпуклыми. Такое множество мы полу- , например, если из евклидова круга вырежем сектор с тупым углом, лидова биссектриса которого параллельна диагонали квадрата K: здесь ность дела заключается в наличии у единичной окружности угловых ек.

4°. Пусть E — единичная сфера пространства X. Сфера называется рого выпуклой, если из условий $x_0 \in X$, $x_1 \in X$, $x_0 \neq x_1$, $\| x_0 \| = 1$, $\| = 1$ вытекает $\| x_t \| < 1$, где $x_t = (1-t)x_0 + tx_1$ $(0 < t < 1)$, т. е E не содержит ни одного отрезка.

Сфера E не содержит конических точек (в двумерном чае — угловых точек), если для любого $x_0 \in E$ найдется один и только н линейный функционал f_0, удовлетворяющий условиям $\| f_0 \| = 1$, $_0) = 1$.

Эти два свойства в известном смысле взаимны. Именно, пусть E^* — единичная сфера сопряженного пространства X^*. Тогда, если E^* строго выпукла, то E не имеет конических точек; если E^* не имеет конических точек, то E строго выпукла.

5°. Обобщая соображения, приведенные в 3°, легко усмотреть, что в любом пространстве X, где сфера E не является строго выпуклой, существуют выпуклые не чебышевские множества; в любом пространстве X, где сфера E содержит конические точки, существуют чебышевские, но не выпуклые множества. Наряду с этим справедлива теорема:

Теорема 1. *Если в n-мерном банаховом пространстве X_n единичная сфера не имеет конических точек, то каждое ограниченное чебышевское множество $M \subset X_n$ является выпуклым.*

Если сфера E строго выпукла, то тривиально устанавливается, что каждое выпуклое множество является чебышевским; отсюда и на основании сказанного ранее, как следствие теоремы 1, получаем теорему 2.

Теорема 2. *В n-мерном банаховом пространстве X_n класс ограниченных чебышевских множеств совпадает с классом ограниченных выпуклых множеств в том и только в том случае, когда единичная сфера X, является строго выпуклой и не имеет конических точек.*

Основные моменты доказательства теоремы 1 изложены в 7°. В следующем пункте сообщаются некоторые предложения о расширениях данног множества M (они нужны для 7°).

6°. Пусть X — любое банахово пространство, $M \subset X$. Множество точе $x \in X$, для которых $\rho(x, M) < a$ $(a > 0)$ назовем a-расширением мно жества M и будем обозначать символом M_a.

Тогда:

1) M_a — открытое множество.

2) Если M связно, то M_a также связно.

3) Если M ограничено, то M_a также ограничено; границу M_a буде обозначать через G_a, множество $M_a + G_a$ — через $\overline{M}_a$.

4) G_a есть множество всех $x \in X$, для которых $\rho(x, M) = a$.

5) Если x не принадлежит M_a, то $\rho(x, M_a) = \rho(x, \overline{M}_a) = \rho(x, G_a)$.

6) Если x не принадлежит M_a, то $\rho(x, M) = \rho(x, M_a) + a$.

7) $M_{a_1+a_2} = (M_{a_1})_{a_2}$.

8) Если M ограничено, то существует число a_0 такое, что G_a пр любом $a \geqslant a_0$ обладает свойством сильной звездности, т. е. любой лу исходящий из некоторой точки $p \in X$, пересекает G_a точно один раз.

9) Если M — множество существования, то $\overline{M}_a$ также множеств существования.

7°. Пусть $M \subset X$ — ограниченное чебышевское множество. Рассмотри произвольный элемент $x \in X$, не принадлежащий M. По определени чебышевского множества, существует, и притом единственный, элеме $y \in M$ такой, что $\rho(x, y) = \rho(x, M)$; назовем этот элемент y проекцие x на M. Легко показать, что каждый элемент x', принадлежащий отрезк $[x, y]$, имеет в качестве проекции на M тот же элемент y. Заранее неясн будут ли иметь общую проекцию на M остальные элементы луча, кот рый идет из y в x? Выяснение этого вопроса по существу и является главн целью дальнейших рассуждений.

Возьмем какое-нибудь число $a > 0$ и точку $x \in X$, лежащую вне $\overline{M}$ Назовем проекцией точки x на G_a пересечения G_a с отрезком $[x, y$ где y — проекция x на M. Согласно сказанному в этом пункте с учет 4) из 6° заключаем, что проекция x на G_a определяется однозначн кроме того, если $b > a$, то разные точки G_b не могут проектироват в одну и ту же точку G_a. Наконец, если M компактно, то проекц $x \in G_b$ на G_a непрерывно зависит от x, а также x непрерывно зависит своей проекции. Таким образом, при указанных условиях проекция G_b G_a гомеоморфна G_b. Допустим, что X является n-мерным банаховым пр

транством. Тогда, согласно 8) из 6°, если a достаточно велико, то G_a и
се G_b $(b > a)$ представляют собой $(n-1)$-мерные топологические сферы;
оэтому проекция G_b в G_a покрывает все G_a (при любом $b > a$). Но в
аком случае, как легко показать, если x не принадлежит $\overline{M}_a$ и проекти-
уется в точку $y \in M$, то весь луч, идущий из y в x, проектируется в
очку y. Множество M_a с таким свойством условимся называть «солн-
ем», а лучи, по которым проектируются точки $x \in \overline{M}_a$ на M, его
учами. Продолжим лучи «солнца» во внутрь G_a на величину $a - \alpha$
$< \alpha < a$); концы продолженных лучей образуют множество P_α, которое
редставляет собой проекцию G_a в G_α (см. 6) и 7) из 6°). P_α есть $(n-1)$-
ерная топологическая сфера, следовательно, ограничивает некоторую
бласть Q_α. Область Q_α выпукла, а P_α — ограничивающая ее выпуклая
оверхность. В самом деле, возьмем на P_α произвольную точку x_α и
ассмотрим луч «солнца», идущий через x_α. На этом луче с внешней
тороны возьмем какую-нибудь точку p и проведем через x_α сферу E_α с
ентром p. Сфера E_α не содержит внутри себя точек P_α (для доказатель-
тва следует использовать определение чебышевского множества и учесть
из 6°). Будем точку p отодвигать по лучу в бесконечность. Если на
$_\alpha$ отсутствуют конические точки, то предел E_α есть гиперплоскость. Эта
иперплоскость является опорной к P_α и, следовательно, к $\overline{Q}_\alpha$. Итак,
$_\alpha$ в каждой граничной точке, т. е. в каждой точке P_α, имеет опорную
оскость. Отсюда $\overline{Q}_\alpha$ — выпуклое тело, P_α — выпуклая поверхность.
алее, $M \subset Q_\alpha$, следовательно, M принадлежит пересечению Q_α. С дру-
й стороны, $Q_\alpha \subset \overline{M}_\alpha$. Поэтому M есть пересечение Q_α и, тем самым,
ыпуклое множество. Теорема 1 доказана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 V 1957

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

Т. Ф. ИВАНОВ

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ТОМАСА — ФЕРМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 24 VI 1957)

Как известно (¹), решение уравнения Томаса — Ферми

$$\varphi'' = \frac{\varphi^{1,5}}{x^{0,5}}, \tag{1}$$

определяющее статистическое распределение электронов в атоме, должно удовлетворять краевым условиям:

$$\varphi(0) = 1; \tag{2a}$$

$$\varphi\ (x = \infty) = 0; \tag{2b}$$

$$\varphi'(x = \infty) = 0. \tag{2c}$$

Краевым условиям (2b) и (2c) удовлетворяет частное решение

$$\varphi_0 = \frac{144}{x^3}. \tag{3}$$

Приняв, в целях упрощения дальнейших вычислений,

$$\varphi = \frac{144}{x^3 z^4}, \tag{4}$$

дифференцируя (4) и подставляя в (1), получим

$$z(x^2 z'' - 3z) - xz'(5xz' + 6z) + 3 = 0. \tag{5}$$

Для того чтобы какое-либо решение уравнения (5) при подстановке в (4) приводило к функции φ, удовлетворяющей краевым условиям (2b) и (2c), достаточно, чтобы это решение при $x \to \infty$ стремилось к единице.

Допустим, что уравнение (4) имеет решение, представимое в виде степенного ряда

$$z = 1 + a_1 x^{\alpha} + a_2 x^{2\alpha} + a_3 x^{3\alpha} + \ldots + a_n x^{n\alpha} + \ldots \tag{6}$$

Для коэффициентов a_n $(n = 1, 2, \ldots)$ получаем рекуррентные соотношения

$$0 = a_n[n^2\alpha^2 - 7n\alpha - 6] + a_1 a_{n-1}[(n^2 - 12n + 12)\alpha^2 - 7n\alpha - 6] + \ldots$$

$$\ldots + a_k a_{n-k}[(n^2 - 12nk + 12k^2)\alpha^2 - 7n\alpha - 6] + \ldots$$

$$\ldots + a_{(n-1)/2}\, a_{(n+1)/2}[(3 - 2n^2)\alpha^2 - 7n\alpha - 6] \tag{7a}$$

случае, если n нечетно, и

$$a_n[n^2\alpha^2 - 7n\alpha - 6] + a_1a_{n-1}[(n^2 - 12n + 12)\alpha^2 - 7n\alpha - b] + \ldots$$

$$\ldots + a_ka_{n-k}[(n^2 - 12nk + 12k^2)\alpha^2 - 7n\alpha - 6] + \ldots$$

$$\ldots + a_{n/2-1}a_{n/2+1}[(12 - 2n^2)\alpha - 7n\alpha - 6] + a_{n/2}^2(n^2\alpha + 3{,}5n\alpha + 3) = 0 \quad (7b)$$

случае, если n четно. Коэффициент a_1 остается произвольным.

Показатель α определяется из уравнения

$$\alpha^2 - 7\alpha - 6 = 0,$$

ткуда $\alpha_1 = -0{,}772$ и $\alpha_2 = 7{,}772$.

Очевидно, что решение (6) при $x \to \infty$ приближается к единице, если $= -0{,}772$. В этом случае после определения коэффициентов ряда (6) з (7a) и (7b) имеем

$$z = 1 + a_1x^{-0{,}772} - 0{,}00279a_1^2x^{-1{,}544} +$$

$$+ 0{,}0_32279a_1^3x^{-2{,}316} - 0{,}0_42814a_1^4x^{-3{,}088} + \ldots, \quad (8)$$

ткуда, возвращаясь к переменной φ, имеем

$$\varphi = \frac{144}{x^3(1 + a_1x^{-0{,}772} - 0{,}00279a_1^2x^{-1{,}544} + \ldots)^4}. \quad (9)$$

Исследования сходимости ряда (8) мы не приводим. Для практичекого использования решения (9) в статистической теории атомов можно граничиться 4 членами разложения ряда (8).

Если принять численное значение φ при $x = 1$ в согласии с наиболее остоверными данными равным 0,425, то из (9) находим $a_1 = 3{,}316$, и, кончательно:

$$= \frac{144}{x^3(1 + 3{,}316x^{-0{,}772} - 0{,}03067x^{-1{,}544} + 0{,}00831x^{-2{,}316} - 0{,}00340x^{-3{,}088})^4}. \quad (10)$$

Сравнение вычисленных из (10) значений φ с данными Буша и Колуэлла (²), полученными на интегрирующей машине, показало, что: 1) при ,375 $< x <$ 0,75 формула (10) дает значения, отличающиеся от данных уша и Колдуэлла не более, чем на 0,5%; 2) при $x \geqslant 0{,}75$ формула (10) ает значения, совпадающие с данными Буша и Колдуэлла в трех знаащих цифрах. При значениях $x < 0{,}375$ решение (10) неприменимо. днако при очень малых значениях x и само уравнение Томаса — Ферми е применимо для описания строения атомов (¹,³). Поэтому решение (10) ожет быть полезным в статистической теории атомов в пределах применимости атомных моделей Томаса — Ферми.

Центральная научно-исследовательская лаборатория
Объединения Казахстаннефть

Поступило
10 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применение, ИЛ, 1951. ² V. Bush, S. H. Caldwell, Phys. Rev., (2) 38, 1898 (1931). ³ Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. 1, 1948.

Доклады Академии наук СССР
1958, Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

В. А. КОНДРАТЬЕВ

О КОЛЕБЛЕМОСТИ РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТРЕТЬЕГО И ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКОВ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 22 VI 1957)

В настоящей работе будут рассмотрены уравнения

$$y^{\mathrm{III}} + p(x)\,y = 0; \tag{1}$$

$$y^{\mathrm{IV}} + q(x)\,y = 0. \tag{2}$$

Функции $p(x)$ и $q(x)$ непрерывны при $x \geqslant x_0$.

Решение уравнения (1) или (2) называется колеблющимся, если оно имеет бесконечное число нулей, и неколеблющимся, если оно имеет лишь конечное число нулей. Как известно, для уравнения второго порядка возможны два случая: либо все решения колеблются, либо все не колеблются; кроме того нули линейно независимых решений перемежаются. Для уравнений более высокого порядка, даже в простейшей форме (1) или (2), эти свойства не верны. Однако при некоторых ограничениях на коэффициенты $p(x)$ и $q(x)$ характер колеблемости решений уравнений (1) и (2) будет такой же, как в случае постоянных $p(x)$ и $q(x)$, и можно установить теоремы о разделении нулей типа теорем Штурма для уравнения второго порядка, а также критерии колеблемости и неколеблемости, аналогичные теореме Кнезера (^{1}) для уравнения второго порядка.

Теорема 1. *Если в уравнении* (1) *функция* $p(x)$ *не меняет знака, то между двумя последовательными нулями одного решения лежит не более двух нулей любого другого решения.*

Теорема 2. *Если в уравнении* (2) $q(x) \geqslant 0$, *то между двумя последовательными нулями какого-либо решения лежит не более четырех нулей любого другого решения.*

У уравнения $y^{\mathrm{IV}} + y = 0$ существует решение, между двумя нулями которого лежат четыре нуля другого решения.

Доказательство теоремы 1 основано на том факте, что если $p(x) > 0$ и $y(x)$ — решение, имеющее кратный нуль в точке x_1, то $y(x) > 0$ при $x < x_1$. В случае $p(x) < 0$ мы используем то, что решение, имеющее кратный нуль в точке x, возрастает вправо от x.

В основе доказательства теоремы 2 лежит утверждение, доказанное в работе Швеца (^{2}): не существует решения уравнения (2), отличного от тождественного нуля, такого, что $y(a) = y'(a) = y(b) = y'(b) = 0$, $a \neq b$.

Теорема 3. *Если в уравнении* (1) $p(x)$ *не меняет знака, то существует неколеблющееся решение.*

В случае $p(x) \geqslant 0$ *всегда существует положительное монотонно убывающее решение; если же* $p(x) \leqslant 0$, *то можно найти положительное монотонно возрастающее решение. Если* $p(x)$ *меняет знак, то утверждение теоремы не верно.*

Можно привести критерий, когда все решения уравнения (1) колеблются. Например, все решения будут колеблющимися, если $p(x)$ обла-

т следующим свойством: существует последовательность интервалов
, b_n) таких, что $b_n - a_n > \alpha > 0$, $\lim\limits_{n \to \infty} a_n = \infty$, $\lim\limits_{n \to \infty} \inf\limits_{(a_{2n},\, b_{2n})} p(x) = +\infty$,
$\sup\limits_{(a_{2n-1},\, b_{2n-1})} p(x) = -\infty$ и $p(x)$ на (b_n, a_{n+1}) имеет только один нуль.

Из этого, в частности, следует, что все решения уравнения
$+ x \sin x \, y = 0$ колеблющиеся.

Ниже мы приведем теоремы для уравнения (1) и (2), аналогичные
реме Кнезера для уравнения второго порядка.

Теорема 4. 1) *Если в уравнении* (1) $p(x) \geqslant \left(\frac{2\sqrt{3}}{9} + \varepsilon_1(x)\right)\frac{1}{x^3}$,
$\varepsilon_1(x) \geqslant 0$ *и такова, что* $\int^{\infty} \frac{\varepsilon_1(x)}{x} dx = \infty$, *то существует фундамен-*
льная система решений такая, что одно из входящих в нее решений
нотонно стремится к нулю, а два других колеблются и их нули
едуются.

2) *Если* $\left(-\frac{2\sqrt{3}}{9} - \varepsilon_2(x)\right)\frac{1}{x^3} \leqslant p(x) \leqslant \left(\frac{2\sqrt{3}}{9} + \varepsilon_3(x)\right)\frac{1}{x^3}$, *где*
$x) \geqslant 0$, $\varepsilon_3(x) \geqslant 0$, $\int^{\infty} \frac{\varepsilon_2(x) \ln x}{x} dx < \infty$, $\int^{\infty} \frac{\varepsilon_3(x) \ln x}{x} dx < \infty$, *то решения*
внения (1) *не колеблются.*

3) *Если* $p(x) \leqslant \left(-\frac{2\sqrt{3}}{9} - \varepsilon_4(x)\right)\frac{1}{x^3}$, *где* $\varepsilon_4(x) \geqslant 0$, $\int^{\infty} \frac{\varepsilon_4(x)}{x} dx = \infty$,
существует фундаментальная система решений, два из которых
еблются и их нули чередуются, а третье монотонно стремится
∞.

Теорема 5. 1) *Если в уравнении* (2) $q(x) \geqslant \frac{1 + \varepsilon_1(x)}{x^4}$, *где* $\varepsilon_1(x) \geqslant 0$,
$\frac{(x)}{x} dx = \infty$, *то все решения уравнения колеблются.*

2) *Если* $q(x) \leqslant \frac{-9 - \varepsilon_2(x)}{16x^4}$, *где* $\varepsilon_2(x) \geqslant 0$, $\int^{\infty} \frac{\varepsilon_2(x)}{x} dx = \infty$, *то суще-*
вует фундаментальная система решений, состоящая из двух колеб-
щихся и двух неколеблющихся решений, причем одно из неколеблю-
хся решений монотонно стремится к нулю, а другое к $+\infty$.

3) *Если* $\frac{-9 - \varepsilon_3(x)}{16x^4} \leqslant q(x) \leqslant \frac{9 + \varepsilon_4(x)}{16x^4}$, $\varepsilon_3(x) \geqslant 0$, $\varepsilon_4(x) \geqslant 0$,
$\frac{\varepsilon_3(x)}{x} \ln x \, dx < \infty$, $\int^{\infty} \frac{\varepsilon_4(x)}{x} \ln x \, dx < \infty$, *то решения уравнения* (2) *неко-*
лющиеся.

При выполнении условия 1) теоремы 4 нет неколеблющихся решений,
ме монотонно стремящихся к нулю; значит, если некоторое решение
ет один нуль, то оно имеет бесчисленное множество нулей.

Отметим, что если в уравнении (1) $p(x) \leqslant \left(\frac{2\sqrt{3}}{9} + \varepsilon_1(x)\right)\frac{1}{x^3}$, то
цествует фундаментальная система решений, состоящая из неколеблю-
хся решений. То же самое можно утверждать про уравнение (2), если
$) \leqslant \frac{1 + \varepsilon_1(x)}{x^4}$.

Неколеблемость решения уравнения (1) при $|p(x)| \leqslant \frac{1}{x^{3+\alpha}}$ и уравне-
(2) при $|q(x)| \leqslant \frac{1}{x^{4+\alpha}}$ следует из результатов Соболя (3) относительно
мптотического поведения решений линейных уравнений. В случае
$x) \leqslant \frac{\lambda}{x^3}$ или $|q(x)| \leqslant \frac{\mu}{x^4}$ нельзя из его работы определить, будут ли
ения колебаться. Ответ на эти вопросы дают теоремы 4 и 5.

Аналогичны теоремам 4 и 5 следующие теоремы, основанные на поведени $\int^{\infty} px^n dx$ и $\int^{\infty} qx^n dx$.

Теорема 6. *Если в уравнении* (1) $\int^{\infty} |p|\,x\,dx = +\infty$, *то существует фундаментальная система решений, состоящая из двух колеблющихся и одного неколеблющегося решения.*

Теорема 7. *Если в уравнении* (2) $\int^{\infty} qx^2\,dx = \infty$, $q(x) \geqslant 0$, *то вс решения колеблются; если* $\int^{\infty} qx^2 dx = -\infty$, $q(x) \leqslant 0$, *то существует фундаментальная система, состоящая из двух колеблющихся и двух неколеблющихся решений. В случае* $\int^{\infty} |p|\,x^2 dx < \infty$, $\int^{\infty} |q|\,x^3\,dx < \infty$ *решения уравнений* (1) *и* (2) *будут неколеблющимися (это следует и асимптотических формул Соболя* (3)).

В заключение отметим, что решения уравнения (2) все будут колеблющимися, если $q(x)$ — знакопеременная функция, но положительная часть ее весьма большая, например, если существует последовательност (a_n, b_n), $b_n - a_n > \lambda > 0$, $\lim\limits_{n\to\infty} a_n = +\infty$, $\lim\limits_{n\to\infty} \inf\limits_{(a_n,\, b_n)} q(x) = +\infty$, или ж $b_n - a_n \to +\infty$ при $n \to \infty$, но $\inf\limits_{(a_n,\, b_n)} q(x) > \alpha > 0$. Этому условию удовлетворяют, например, функции $x^{\alpha} \sin x$ при $\alpha > 0$; $\sin x^{\alpha}$ при $\alpha < 1$ и т. п

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Степанов, Курс дифференциальных уравнений, 1953. [2] Н. Шве Чехословацк. матем. журн., **4**, в. 1 (1954). [3] И. М. Соболь, ДАН, 61, № 5 (1948

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

В. П. КОНОПЛЕВ

ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 27 VI 1957)

1. Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$k(x)\,y'' + p(x)\,y' + [\lambda^2\rho(x) + q(x)]\,y = 0, \quad a \leqslant x \leqslant b. \tag{1}$$

Следующая схема обобщает различные методы (1—13) получения асим-тических представлений решения уравнения (1) при больших λ как в учае, когда уравнение не имеет особых точек, так и в случае их на-чия.

Заменой вида

$$x = x(t), \quad y = A(t)\,z, \quad c \leqslant t \leqslant d, \tag{2}$$

авнение (1) на некотором отрезке $a \leqslant a_1 \leqslant x \leqslant b_1 \leqslant b$ приводится к виду, содержащему члена с первой производной:

$$z'' + [\lambda^2\varphi(t) + \psi(t)]\,z = 0. \tag{3}$$

Затем, в общем случае, к этому уравнению подбирается «близкое» авнение

$$U'' + [\lambda^2\varphi(t) + \psi(t) + \omega(t)]\,U = 0, \tag{4}$$

том смысле, что функция $\omega(t)$ всюду на $[c, d]$ при достаточно боль-х λ мала по сравнению с $\lambda^2\varphi(t) + \psi(t)$.

Функция $\omega(t)$ подбирается так, чтоб заменой

$$\xi = \xi(t), \quad V = \sqrt{\frac{d\xi}{dt}}\,U \tag{5}$$

авнение (4) приводилось к уравнению

$$V'' + \sigma(\xi)\,V = 0, \quad -\infty \leqslant \gamma \leqslant \xi \leqslant \delta \leqslant +\infty, \tag{6}$$

щее решение которого записывается в замкнутой форме через извест-е функции $V_1(\xi)$ и $V_2(\xi)$:

$$V(\xi) = c_1V_1(\xi) + c_2V_2(\xi), \quad W\{V_1, V_2\} \neq 0.$$

Возвращаясь к переменным t и U, имеем

$$U(t) = \sqrt{\frac{dt}{d\xi}}\,[c_1V_1(\xi(t)) + c_2V_2(\xi(t)).$$

Общее решение уравнения (3) ищется в форме

$$z(t) = \sqrt{\frac{dt}{d\xi}}\,[c_1(t)\,V_1(\xi(t)) + c_2(t)\,V_2(\xi(t))].$$

Применяя метод вариации, получаем для определения $z(t)$ интегральное уравнение Вольтерра, решение которого обычно находится методом последовательных приближений. Получаемый при этом ряд для определения $z(t)$ одновременно является и асимптотическим рядом по λ. Остается лишь произвести замену (2), чтобы получить асимптотическое представление решения $y(x)$ уравнения (1).

В выборе функции $\xi(t)$ замены (5) имеет место некоторый произвол, однако все возможные случаи подчинены следующему условию (([14]), § 64, стр. 115—117):

Решения уравнений (4) и (6) связаны между собой соотношением $V(\xi) = \sqrt{\frac{d\xi}{dt}}\,U(t)$ тогда и только тогда, когда $\xi = \xi(t)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 \sigma(\xi) = \lambda^2 \varphi(t) + \psi(t) + \omega(t) - \frac{1}{2}\{\xi, t\}, \qquad (7)$$

где $\{\xi, t\}$ — шварцева производная.

Выбирая в (7) функцию $\omega(t)$ различным образом, мы всякий раз получим вполне определенную функцию $\xi(t)$, характер которой, разумеется, будет зависеть в первую очередь от вида функции $\sigma(\xi)$.

Более общим приемом нахождения функции $\xi(t)$, нам кажется, нужно считать следующий.

Полагая

$$\omega(t) = \frac{1}{2}\{\xi, t\} - \psi(t) + \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 s(\xi), \qquad (8)$$

получим для определения $\xi(t)$ уравнение

$$\frac{d\xi}{dt} = \lambda \sqrt{\frac{\varphi(t)}{\sigma(\xi) - s(\xi)}},$$

где функцию $s(\xi)$ мы подбираем, исходя из соображений простоты вычислений. Определив таким образом $\xi(t)$, мы, тем самым, определим окончательно $\omega(t)$.

Замечания. 1) Участвующие в замене переменных функции могут иметь особенности, которые следует строго учитывать во всех последующих вычислениях.

2) Вид замены (5) обусловлен стремлением исключить возможность появления члена с первой производной и получить в левой части нужный оператор $L[V] = V'' + \sigma(\xi)V$, $\gamma \leqslant \xi \leqslant \delta$.

3) Первые члены асимптотических представлений будут содержать те или иные хорошо изученные функции (тригонометрические, бесселевы и др.) в зависимости от того, какой оператор $L[V]$ записан в левой части уравнения (6). Вид этого оператора определяется по уравнению (3) (([12]), стр. 4).

4) Для получения асимптотических представлений решений $y(x)$ уравнения (1) на всем отрезке $[a, b]$ при наличии двух и большего числа особых точек необходимо еще произвести склеивание отдельных кусков решений $y(x)$. Наименьшее число и расположение отрезков $[a_1, b_1]$, на которых осуществляются описанные выше построения, определяются числом и положением на $[a, b]$ особых точек уравнения (1).

2. Применим эту схему к построению асимптотических представлений на всем отрезке решений уравнения, содержащего особенность вида более общего, чем ранее рассматривавшиеся:

$$x^\alpha y'' + x^{\alpha-1}p(x)\,y' + [\lambda^2 x^{\alpha+\beta} r(x) - q(x)]\,y = 0, \quad 0 \leqslant x \leqslant l, \qquad (9$$

где $p(x)$ — дифференцируемая функция, $0 \leqslant \alpha \leqslant 2$, $\beta > -2$, $x^{2-\alpha}q(x) \in \mathrm{Lip}\,1$ $r(x) > 0$ — дважды дифференцируемая функция.

Произведя замену

$$y(x) = x^{-p(0)/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\int\limits_0^x \frac{p(x)-p(0)}{x}\,dx\right]z(x), \tag{10}$$

учим

$$z'' + [\lambda^2 x^\beta r(x) + sx^{-2} + q_1(x)\,x^{-1}]\,z = 0, \tag{11}$$

$$q_1(x) = -Q_1(x) + \frac{p(0)\,p_1(x)}{2} + \frac{xp_1^2(x)}{4} - \frac{xp_1'(x)}{2};$$

$$xQ_1(x) = -Q(x) - Q(0); \quad xp_1(x) = p(x) - p(0);$$

$$s = \frac{p(0)}{2}\left(1 - \frac{p(0)}{2}\right) - Q(0);$$

$$Q(x) = \begin{cases} q(x), & \alpha = 2; \\ q(x)\,x^{2-\alpha} & \alpha < 2. \end{cases}$$

Сразу же по уравнению (11) подбираем оператор

$$L[V] = V'' + [\xi^\beta + s\xi^{-2}]\,V, \quad 0 \leqslant \xi \leqslant \infty.$$

Следовательно, функцию $\xi = \xi(t)$ определим из уравнения

$$\frac{d\xi}{dt} = \lambda\sqrt{\frac{x^\beta r(x)}{\xi^\beta + s\xi^{-2} - s(\xi)}}.$$

Если выбрать $s(\xi) = s\,\xi^{-2}$, то окажется, что уравнение

$$U'' + [\lambda^2 x^\beta r(x) + s\xi^{-2} + q_1(x)\,x^{-1} + \omega(x)]\,U = 0, \tag{12}$$

$$\omega(x) = -\sqrt{\frac{dH}{dx}}\,\frac{d^2}{dx^2}\left[\left(\frac{dH}{dx}\right)^{-1/2}\right] + S\left[\frac{x^\beta r(x)}{H^{\beta+2}(x)} - \frac{1}{x}\right] - \frac{q_1(x)}{x};$$

$$H(x) = \left[\frac{\beta+2}{2}\int\limits_0^x \sqrt{x^\beta r(x)}\,dx\right]^{2/(\beta+2)},$$

ной

$$\xi = \lambda^{2/(\beta+2)}H(x), \quad V = \lambda^{1/(\beta+2)}\sqrt{\frac{dH}{dx}}\,U \tag{13}$$

водится в уравнение

$$V'' + [\xi^\beta + s\xi^{-2}]\,V = 0. \tag{14}$$

Отметим, что $\omega(x) = O\left(\frac{1}{x}\right)$, тогда как

$$\lambda^2 x^\beta r(x) + sx^{-2} + q_1(x)\,x^{-1} = O\left(\frac{1}{x^2}\right), \quad x \to 0.$$

Представив уравнение (11) в виде

$$z'' + [\lambda^2 x^\beta r(x) + sx^{-2} + q_1(x)\,x^{-1} + \omega(x)]\,z = \omega(x)\,z,$$

и его решение в форме

$$z(x) = c_1(x)\,U_1(x) + c_2(x)\,U_2(x),$$

$U_{1,2}(x)$ — два линейно независимых решения уравнения (12). Согласно (13

$$U_{1,2}(x) = \lambda^{-1/(\beta+2)} \left(\frac{dH}{dx}\right)^{-1/2} V_{1,2}(\xi(x)),$$

где $V_{1,2}(\xi)$ — два линейно независимых решения уравнения (14), которые, в свою очередь, выражаются через бесселевы функции произвольного индекса. В этом можно убедиться, осуществив в уравнении (14) замену

$$\zeta = \frac{2}{\beta+2} \xi^{(\beta+2)/2}, \quad J = \left(\frac{\beta+2}{2} \zeta\right)^{\beta/2(\beta+2)} V.$$

Таким образом, окончательно принимаем

$$U_{1,2}(x) = \left(\frac{2}{\beta+2}\right)^{1/2} \left(\frac{H(x)}{dH(x)/dx}\right)^{1/2} J_{\pm\nu}\left(\lambda \int_0^x \sqrt{x^\beta r(x)}\, dx\right), \qquad (15$$

где $\nu = \dfrac{\sqrt{1 - p(0)[2 - p(0)] + 4Q(0)}}{\beta+2}$, $\nu \neq 0, 1, 2, \ldots$ В случае $\nu = 0, 1, 2, ..$ одно из решений $U_{1,2}(x)$ следует надлежащим образом заменить.

Используя (15), в самом общем случае уравнения (9) удается получить представление лишь для одного частного решения уравнения (11) из которого одно решение уравнения (9) получается в виде

$$y_1(x, \lambda) = \left(\frac{2}{\beta+2}\right)^{1/2} x^{-p(0)/2} \left(\frac{H(x)}{dH(x)/dx}\right)^{1/2} \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{1}{2}\int_0^x \frac{p(x) - p(0)}{x}\, dx\right] J_\nu\left(\lambda \int_0^x \sqrt{x^\beta r(x)\, dx}\right) + O\left(\lambda^{-1} x^{-p(0)/2} \max_{0 \leqslant t \leqslant x} U_1(t)\right) \qquad (16$$

При дополнительных предположениях о функциях $p(x)$ и $q(x)$ могут быт вычислены и дальнейшие члены асимптотического представления (16).

Решение (16) регулярно при $x = 0$. Второе решение уравнений (9) линейно независимое с (16), находится обычными для линейных уравнений второго порядка приемами.

В частных случаях уравнения (9) (([12]), стр. 36, 63) схема дает возможность получить представление сразу для двух линейно независимых решений. Однако в этих случаях на $r(x)$ и $q(x)$ накладываются боле жесткие ограничения.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. А. А. Дородницыну и проф. С. М. Никольскому за советы и указания.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
27 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Liouville, J. Math., 2, 16 (1837). [2] J. Horn, Math. Ann., **52**, 271 (189 [3] В. А. Стеклов, Сообщ. Харьковск. матем.общ., **10**, 97 (1907). [4] E. Hilb, Math. Z **5**, 17 (1919). [5] R. Langer, Trans. Am. Math. Soc., **33**, 23 (1931). [6] R. Langer, Tra Am. Math. Soc., **34**, 32 (1932).. [7] R. Langer, Trans. Am. Math. Soc., **36**, 90 (1934). [8] Langer, Bull. Am. Math. Soc., **40**, 545 (1934). [9] R. Langer, Trans. Am. Math. So **37**, 397 (1935). [10] R. Langer, Trans. Am. Math. Soc., **67**, 462 (1949). [11] М. И. Петр шень, Уч. зап. ЛГУ, сер. физ. наук, в. 7, 59 (1949). [12] А. А. Дородницын, Усп. м тем. наук., 7, 6, 3 (1952). [13] R. McKelvey, Trans. Am. Math. Soc., 79, 103 (195 [14] A. Forsyth, W. L Jacobsthal, Lehrbuch der Differentialgleichungen, 2 Auf Braunschweig, 1912.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

К. Ф. МАЛЯВКО

О СХОДИМОСТИ РЯДОВ ФУРЬЕ ПО СИСТЕМАМ ТИПА $\{\varphi(nx)\}$, БЛИЗКИМ К ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 VII 1957)

Пусть $L_2'[-\pi, \pi]$ — пространство нечетных комплекснозначных функ- с суммируемым квадратом модуля на $[-\pi, \pi]$. Каждую функцию ем считать периодически продолженной с периодом 2π на всю число- прямую. По заданной функции $\varphi(x)$ построим систему функций $nx)\}$, $n = 1, 2, \ldots$ Вопросами полноты подобного рода систем занима- многие авторы ($^{1-5}$).

Рассмотрим ряд Фурье функции $\varphi(x)$ по тригонометрической системе $nx\}$

$$\varphi(x) \sim \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin kx. \tag{1}$$

Если $b_1 \neq 0$, то нетрудно построить систему $\{g_n(x)\}$, сопряженную еме $\{\varphi(nx)\}$, т. е. систему, для которой $(\varphi(nx), g_k(x)) = \delta_{nk}$. Система $x)\}$ имеет вид $g_n(x) = \sum\limits_{k=1}^{n} \lambda_{nk} \sin kx$.

Для каждой функции $F(x) \in L_2'[-\pi, \pi]$ можно построить ряд Фурье системе $\{\varphi(nx)\}$

$$F(x) \sim \sum_{k=1}^{\infty} a_k \varphi(kx), \tag{2}$$

коэффициенты a_k определяются по формулам $a_k = \int\limits_{-\pi}^{\pi} F(x)\, g_k(x)\, dx$.

Задача настоящей заметки заключается в том, чтобы найти условия, рые надо наложить на функцию $F(x)$ и систему $\{\varphi(nx)\}$, для того, бы ряд Фурье этой функции по системе $\{\varphi(nx)\}$ сходился равномерно, ду, почти всюду или в среднем к $F(x)$.

Рассмотрим ряд по системе $\{\sin nx\}$, имеющий те же коэффициенты, и ряд (2)

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k \sin kx. \tag{3}$$

Предположим, что коэффициенты ряда (1) удовлетворяют условию $b_k| < +\infty$; тогда $\varphi(x) = \sum\limits_{k=1}^{\infty} b_k \sin kx$.

Обозначим частную сумму ряда (2) через $S_n(x)$, а частную сумму ряда через $\tau_n(x)$. Имеет место соотношение

$$S_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \tau_n(kx). \tag{4}$$

Предположим, что ряд (2) сходится в среднем к функции $F(x)$, а ря (3) сходится в среднем к некоторой функции $f(x) \in L_2' [-\pi, \pi]$. Тогда из равенства (4) следует, что $F(x)$ и $f(x)$ связаны соотношением

$$F(x) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k f(kx). \qquad (5$$

Таким образом, вопрос о сходимости в среднем ряда (2) к $F(x)$ можн изучать с помощью функционального уравнения (5), где $F(x)$ — заданная функция; $\{b_k\}$ — данные числа и $f(x)$ — искомая функция.

Для того чтобы сформулировать условия, наложенные на коэффициенты $\{b_k\}$, достаточные для решения уравнения (5), воспользуемся обще известным понятием мультипликативной функции, а также некоторым теоремами, полученными В. Я. Козловым (⁵).

Пусть целое число $n > 0$ имеет разложение на простые множители

$$n = p_1^{\alpha_1(n)} \cdot p_2^{\alpha_2(n)} \ldots p_{k_n}^{\alpha_{k_n}(n)}, \qquad (6$$

где $p_1, p_2, \ldots, p_i, \ldots$ — простые числа, расположенные в возрастающе порядке. Каждому простому числу p_i поставим в соответствие комплекс ное переменное z_i. Числу n, имеющему разложение (6), ставим в соответствие функцию

$$\mu(n) = z_1^{\alpha_1(n)} \cdot z_2^{\alpha_2(n)} \ldots z_{k_n}^{\alpha_{k_n}(n)} \quad (n = 2, 3, 4, \ldots) \quad (\mu(1) = 1).$$

Функция $\mu(n)$ является мультипликативной функцией от n.

Рассмотрим множество последовательностей комплексных чисел $z_1, z_2, \ldots$ $\ldots, z_i, \ldots$, удовлетворяющих условиям: 1) $|z_i| < 1$; 2) $\sum_{i=1}^{\infty} |z_i|^2 < +$ Это множество будем обозначать G. Последовательность комплексны чисел $\{z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots\}$ будем называть точкой в области G.

Определение (⁵). Ядром называется функция от x и счетног множества комплексных переменных $z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots$, определенная сл дующим образом:

$$M(x; z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) \sin nx. \qquad ($$

Лемма (В. Я. Козлов (⁵)). *Для каждой фиксированной точки и области G ряд (7) сходится в среднем и ядро $M(x; z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots$ принадлежит к $L_2' [-\pi, \pi]$.*

Определение (⁵). Функция счетного множества комплексных пер менных $\{z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots\}$ называется союзной функцией эл менту $\varphi(x)$, если она определена следующим образом:

$$\Phi^{\varphi}\{z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots\} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} M(x; z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots) \overline{\varphi(x)}\, dx.$$

Возьмем для функции $\varphi(x) \in L_2' [-\pi, \pi]$ ряд Фурье $\varphi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin k$ Тогда союзная функция для элемента $\varphi(x)$ будет иметь вид

$$\Phi^{\varphi}(z_1, z_2, \ldots, z_i, \ldots) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \mu(k). \qquad ($$

Таким образом, каждой функции $\varphi(x) \in L_2'[-\pi, \pi]$ можно поставить в тветствие ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} b_k \mu(k). \qquad (9)$$

Рассмотрим множество последовательностей комплексных чисел $z_2, \dots, z_i, \dots\}$, удовлетворяющих условию $|z_i| \leqslant p_i^{1+\varepsilon}$ $(\varepsilon > 0)$, где p_i ь i-е простое число. Это множество будем обозначать G_1. Очевидно, $G \subset G_1$.

Определение. Пусть дана функция $\varphi(x) \in L_2'[-\pi, \pi]$, $\varphi(x) = \sum^{\infty} b_k \sin kx$. Система $\{\varphi(nx)\}$ называется близкой к тригономет- ческой системе $\{\sin nx\}$ или T-системой, если коэффициенты $\{b_n\}$ влетворяют условиям:

Ряд (9) абсолютно сходится в области G_1;
Ряд (9) не имеет нулей в области G_1. (10)

Замечание. Условия (10) выполняются, например, в случае, если

$$|b_1| > \sum_{k=2}^{\infty} |b_k| k^{1+\varepsilon}. \qquad (11)$$

Обратное неверно, как показывает следующий пример: существуют кции $\varphi(x)$, для которых условия (10) выполнены, в то время как овие (11) не выполнено.

Пример 1. $\varphi(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sin 2^k x}{k!}$ $(0! = 1)$; $\sum_{k=1}^{\infty} b_k \mu(k) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\mu(2^k)}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} = e^z$. Ясно, что здесь условия (10) выполнены, а условие) не выполнено.

Теперь сформулируем условия, достаточные для решения функцио- ьного уравнения (5).

Лемма 1. *Для того чтобы функциональное уравнение*

$$F(x) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k f(kx),$$

$F(x)$ — заданная функция из $L_2'[-\pi, \pi]$; $b_1, b_2, \dots, b_n, \dots$ — задан- числа и $f(x)$ — неизвестная функция, имело решение, достаточно, обы ряд, определяющий функцию счетного множества комплексных еменных $\Phi(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \mu(k)$, абсолютно сходился в области $\{|z_i| \leqslant p_i^{1+\varepsilon}\}$ и чтобы функция $\Phi(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots)$ не имела нулей в же области. При этих условиях решение можно представить в е $f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k F(kx)$, причем коэффициенты A_k удовлетворяют усло-

$$\sum_{k=1}^{\infty} |A_k| k^{\varepsilon_1} < +\infty \quad (\varepsilon_1 < \varepsilon).$$

С помощью леммы 1 можно получить следующие результаты.

Теорема 1. *Какова бы ни была функция $F(x) \in L_2'[-\pi, \pi]$, ряд Фурье этой функции по T-системе $\{\varphi(nx)\}$ сходится в среднем к $F(x)$ и ряд, составленный из суммы квадратов коэффициентов Фурье этой функции, сходится.*

Следствие. Из теоремы 1 вытекает, что T-система $\{\varphi(nx)\}$ является полной системой в пространстве $L_2'[-\pi, \pi]$ и что, кроме того, она является базисом Рисса в этом пространстве.

Теорема 2. *Для того чтобы ряд Фурье (2) непрерывной функции $F(x)$ по T-системе $\{\varphi(nx)\}$ равномерно сходился к $F(x)$, необходимо и достаточно, чтобы соответствующий тригонометрический ряд (3) равномерно сходился.*

Из теоремы 2 и леммы 1, в частности, следует, что если функция $F(x)$ удовлетворяет условию Липшица порядка α $(0 < \alpha \leqslant 1)$, то ряд Фурье этой функции по T-системе равномерно сходится к этой функции.

Теорема 3. *Для того чтобы ряд Фурье (2) непрерывной функции $F(x)$ по T-системе $\{\varphi(nx)\}$ сходился в каждой точке к $F(x)$ и чтобы его частные суммы были ограничены в совокупности, необходимо и достаточно, чтобы соответствующий тригонометрический ряд (3) сходился в каждой точке к непрерывной функции $f(x)$ и чтобы его частные суммы были ограничены в совокупности.*

Теорема 4. *Для того чтобы ряд Фурье (2) функции $F(x) \in L_2'$ по T-системе $\{\varphi(nx)\}$ почти всюду сходился к $F(x)$ и чтобы его частные суммы имели суммируемую мажоранту, необходимо и достаточно, чтобы соответствующий тригонометрический ряд (3) почти всюду сходился к $f(x) \in$ $\in L_2'[-\pi, \pi]$ и чтобы его частные суммы имели суммируемую мажоранту.*

Из теоремы 4 вытекает, что для рядов вида $\sum\limits_{k=1}^{\infty} a_k \varphi(kx)$ по T-системе $\{\varphi(nx)\}$ справедлива теорема Колмогорова—Селиверстова—Плеснера.

Теорема 5. *Пусть дана T-система $\{\varphi(nx)\}$. Если сходится ряд $\sum\limits_{k=2}^{\infty} a_k^2 \ln k$, то ряд (2) сходится почти всюду. В частности, если ряд (2) является рядом Фурье функции $F(x) \in L_2'$, то он сходится почти всюду к $F(x)$.*

Подобный результат, утверждающий лишь сходимость почти всюду ряда (2) для систем $\{\varphi(nx)\}$ с условием $\sum\limits_{k=1}^{\infty} |b_k| < +\infty$, которое не обеспечивает полноты системы $\{\varphi(nx)\}$, был получен В. Ф. Гапошкиным *.

Для суммирования ряда (2) методом Теплица справедливы теоремы, аналогичные теоремам 2, 3 и 4. В частности, имеет место следующая теорема:

Теорема 6. *Какова бы ни была нечетная, всюду непрерывная периодическая с периодом 2π функция $F(x)$, ряд Фурье этой функции по T-системе $\{\varphi(nx)\}$ методом $(C, 1)$, равномерно суммируется к этой функции.*

Поступило
10 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Wintner, Am. J. Math., 69, 758 (1947). [2] P. Hartman, Am. J. Math. 60, 66 (1938). [3] D. G. Bourgin, C. W. Mendel, Trans. Am. Math. Soc., 57, 332 (1945). [4] O. Szasz, Trans. Am. Math. Soc., 62, 213 (1947). [5] В. Я. Козлов, ДАН, 61, № (1948).

---

* Не опубликовано.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

Я. Д. МАМЕДОВ

ЗАДАЧЕ О ПРОДОЛЬНОМ ИЗГИБЕ СТЕРЖНЯ ПЕРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 26 VI 1957)

адача о продольном изгибе стержня переменной жесткости $\rho(s)$ при-
т (1,2) к отысканию решений нелинейной краевой задачи

$$\frac{d^2y}{ds^2} = -P\rho(s)\,y(s)\left[1-\left(\frac{dy}{ds}\right)^2\right]^{1/2}, \quad y(0)=y\,(1)=0, \tag{1}$$

P — нагрузка; $y(s)$ — прогиб (см. чертеж в статье (3)). После замены

$$\frac{d^2y(s)}{ds^2} = -\varphi(s) \tag{2}$$

иа сводится к отысканию ненулевых решений нелинейного интеграль-
уравнения

$$\varphi(s) = P\rho(s)\int_0^1 K(s,\ t)\varphi(t)\,dt\cdot\left\{1-\left[\int_0^1 \frac{\partial K(s,\ t)}{\partial s}\varphi(t)\,dt\right]^2\right\}^{1/2}, \tag{3}$$

$$K(s,\ t) = \begin{cases} s(1-t) & \text{при } s \leqslant t, \\ t(1-s) & \text{при } t \leqslant s. \end{cases} \tag{4}$$

равнение (3) было исследовано методами нелинейного функционального
иза М. А. Красносельским (2) и более полно И. А. Бахтиным и
. Красносельским (3). В частности, ими было показано, что при
зках P из некоторого интервала $(P_1,\ P_1+h^2)$ (P_1 — критическая
зка Эйлера, которую, в силу теорем М. А. Красносельского о точках
кации, можно находить по линеаризованным уравнениям) задача (1)
единственное положительное решение $y(s)=y(s;\ P)$, которое вместе
оей второй производной по s непрерывно зависит от P, причем

$$\lim_{P\to P_1}\max_s |y(s;\ P)| = \lim_{P\to P_1}\max_s |y''(s;\ P)| = 0 \tag{5}$$

$P^* < P^{**}$

$$y(s;\ P^*) < y(s;\ P^{**});\quad y''(s;\ P^*) > y''(s;\ P^{**})\quad (0 < s < 1). \tag{6}$$

настоящей статье, используя разработанные П. С. Урысоном (4)
ы, мы показываем, что положительные решения уравнения (3) могут
получены методом последовательных приближений при подходящем
ом приближении. Кроме того, метод Урысона позволяет указать
орые дополнительные свойства решений уравнения (3).

аз 2294

1. Обозначим через α и β наименьшие собственные значения (они положительны в силу теоремы Ентча (^{5}, ^{2}) ядер

$$P(s, t) = \rho(s) K(s, t), \quad Q(s, t) = \rho(s) K(s, t) \sqrt{4s - s^2}$$

и через $P(y)$ — наименьшее собственное значение ядра

$$F[s, t; y] = \rho(s) K(s, t) \frac{\sqrt{4 - (1 - 2x)^2 y^2}}{2}.$$

Из рассуждений, повторяющих по существу рассуждения Урысона (^{4}) вытекает, что для каждого $P_0 \in (\alpha, \beta)$ найдется такое y_0, что $P(y_0) = P_0$. Пусть $\varphi_0(s)$ — собственная функция ядра $F[s, t; y_0]$, удовлетворяющая неравенству $\varphi_0(s) < y_0$. Определим последовательность непрерывных функций $\varphi_n(s)$ равенствами

$$\varphi_n(s) = P_0 \rho(s) \int_0^1 K(s, t) \varphi_{n-1}(t)\, dt \cdot \left\{1 - \left[\int_0^1 \frac{\partial K(s, t)}{\partial s} \varphi_{n-1}(t)\, dt\right]^2\right\}^{1/2}. \qquad (7$$

Теорема 1. *Последовательность* (7) *монотонно возрастает и равномерно сходится к положительному на* (0, 1) *решению уравнения* (3).

Для доказательства этой теоремы конструируется вспомогательная последовательность функций

$$\psi_0(s) = \varphi_0(s),$$

$$\psi_n(s) = P_0 \rho(s) \int_0^1 K(s, t) \left\{1 - \left[\int_0^1 K'_s(s, t) \varphi_0(t)\, dt\right]^2\right\}^{1/2} \psi_{n-1}(t)\, dt + \varphi_0(s). \qquad (8$$

Равномерная сходимость последовательности (8) вытекает из общей теории линейных интегральных уравнений Фредгольма. Равномерная сходимость последовательности (7) вытекает из доказываемых неравенств

$$\varphi_n(s) - \varphi_{n-1}(s) < \psi_n(s) - \psi_{n-1}(s).$$

Монотонность последовательности (7) может быть показана, например при помощи леммы 3 из статьи (^{3}).

2. Исследуя последовательность (7) и применяя методику П. С. Урысона можно получить новые доказательства приведенных выше утверждени И. А. Бахтина и М. А. Красносельского о свойствах решений задачи (1) Из новых результатов отметим следующее предложение.

Теорема 2. *Решение* $y(s) = y(s; P)$ *задачи* (1) *вместе со свое второй производной* $y''_{s^2}(s; P)$ *является непрерывно дифференцируемо функцией нагрузки* P.

Доказательство этой теоремы, как и полное доказательство теоремы 1 (^{6} содержит громоздкие выкладки и поэтому не может быть приведено настоящей статье.

Азербайджанский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило
25 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. С. Ясинский, Избранные работы по устойчивости сжатых стержней, М.—Л., 19 [2] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегра ных уравнений, М., 1956. [3] И. А. Бахтин, М. А. Красносельский, ДА 105, № 4 (1955). [4] П. С. Урысон, Труды по топологии и другим областям математики, 1951. [5] R. Jentzsch, J. f. d. reine u. angew. Math., 141, 235 (1912). [6] Я. Д. Мамед Диссертация, Баку, 1956.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

С. М. НИКОЛЬСКИЙ

ТЕОРЕМЫ ВЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИЙ С ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ, РАССМАТРИВАЕМЫМИ В РАЗЛИЧНЫХ МЕТРИКАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 VI 1957)

наших работах (см., в частности, (5,6)) получили обобщение теоремы
. Соболева (8,9) и теоремы В. И. Кондрашова (4,9), о вложении классов
еренцируемых функций многих переменных. Мы рассматривали с этой
зрения классы функций $H_p^{(r_1,\ldots,r_n)}$, где положительные числа r_i ука-
ют на дифференциальные свойства функции $f \in H_p^{(r_1,\ldots,r_n)}$ по каждой
менной x_i в отдельности $(i=1,\ldots,n)$ и число p — на метрику L_p,
помощи которой нормируется функция f и ее частные производные.
днако можно ввести более общие классы $H_{p_1,\ldots,p_n}^{(r_1,\ldots,r_n)}$ функций f, где
а p_i, вообще говоря, различные, указывающие на то, что частные
зводные (не смешанные) функции f по каждой переменной x_i рассмат-
ются в своей метрике L_{p_i} $(i=1,\ldots,n)$. Для этих классов нам удалось
чить соответствующие теоремы вложения, обобщающие прежние наши
мы.

удем рассматривать вещественные функции $f=f(x_1,\ldots,x_n)$, опреде-
ые на n-мерном пространстве R_n. Положим

$$ {}^{(m)}_{p} = \Big(\int\limits_{R_m} | f(x_1,\ldots, x_m, x_{m+1},\ldots,x_n) |^p \, dx_1 \ldots dx_m \Big)^{1/p} \quad (m=1,\ldots,n).$$

м образом, $\|f\|_{L_p^{(m)}}$ при $m<n$ зависит от $x_{m+1},\ldots,x_n$.

ададим положительные числа M, r_i и p_i, где $1 \leqslant p_i \leqslant \infty$. Таким
зом, в частности, p_i могут равняться $+\infty$. По определению, если
ция f принадлежит одновременно к классам* $H_{p_i x_i}^{(r_i)}(M)$, то будем го-
ть, что она принадлежит к классу $H_{p_1,\ldots,p_n}^{(r_1,\ldots,r_n)}(M)$. Если $p_1=\ldots=p_n=p$,
оложим $H_{p_1,\ldots,p_n}^{(r_1,\ldots,r_n)} = H_p^{(r_1,\ldots,r_n)}(M)$.

Функция $f \in H_{px_1}^{(r)}(M)$ (см. (5) или (6)), если она интегрируема в p-й степени на R_n
е со своими частными производными $\partial^k f / \partial x_1^k$ $(k=0, 1, \ldots, \bar{r})$, где $r=\bar{r}+\alpha$, $\bar{r}$
и $0<\alpha\leqslant 1$, и, кроме того,

$$\| f_{x_1}^{(\bar{r})}(x_1+h, x_2,\ldots,x_n) - f_{x_1}^{(\bar{r})}(x_1,\ldots,x_n) \|_{L_p^{(n)}} \leqslant M|h|^{\alpha}, \text{ если } \alpha<1;$$

$$x_1+h, x_2,\ldots x_r) - 2f_{x_1}^{(\bar{r})}(x_1,\ldots,x_n) + f^{(\bar{r})}(x_1-h, x_2,\ldots,x_n) \|_{L_p^{(n)}} \leqslant M|h$$

если $\alpha=1$.

Теорема 1. *Пусть для рассматриваемых ниже чисел выполняются неравенства* $r_i > 0$; $1 \leqslant p_i \leqslant q \leqslant \infty$; n, m — *натуральные числа,* $1 \leqslant m \leqslant n$;

$$\rho_i = \frac{r_i \varkappa}{\varkappa_i} > 0 \quad (i = 1, \ldots, n), \tag{1}$$

где

$$\varkappa = \begin{vmatrix} 1 - \sum\limits_1^n \dfrac{\frac{1}{p_l} - \frac{1}{q}}{r_l} & -\dfrac{1}{q} \sum\limits_1^n \dfrac{1}{r_l} \\ -\sum\limits_{m+1}^n \dfrac{\frac{1}{p_l} - \frac{1}{q}}{r_l} & 1 - \dfrac{1}{q} \sum\limits_{m+1}^n \dfrac{1}{r_l} \end{vmatrix}, \quad \varkappa_i = 1 - \sum_{l=1}^n \frac{\frac{1}{p_l} - \frac{1}{p_i}}{r_l}.$$

Пусть, далее, определенная в n-мерном пространстве R_n функци $f \in H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}(M)$. *Тогда при любых фиксированных* $(x_{m+1}, \ldots, x_n)$ f *как функция от* $x_1, \ldots, x_m$ *принадлежит к классу* $H_q^{(\rho_1, \ldots, \rho_m)}(\overline{M})$. *Пр этом выполняется неравенство*

$$\|f\|_{L_q^{(m)}} + \overline{M} < c\,(\min_i \|f\|_{L_{p_i}^{(n)}} + M), \tag{2}$$

где константа c не зависит от рядом стоящего множителя.

*Если не только $\varkappa > 0$, но еще** $1 - \sum\limits_1^n \dfrac{1}{p_k r_k} > 0$, *то для любого* $\varepsilon > 0$ *существует функция* $f \in H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}(M)$, *но при фиксированных* $x_{m+1}, \ldots, x_n$, *как функция от* $x_1, \ldots, x_m$, *не принадлежащая к классу* $H_q^{(\rho_1, \ldots, \rho_{i-1}, \rho_i + \varepsilon, \rho_{i+1}, \ldots, \rho_n)}(M_1)$ *ни при каких* M_1.

Теорема эта доказана на основе приближения функций названных классов целыми функциями

$$g = g_{\nu_1, \ldots, \nu_n} = g_{\nu_1, \ldots, \nu_n}(x_1, \ldots, x_n) \tag{3}$$

степеней $\nu_1, \ldots, \nu_n$ соответственно по переменным $x_1, \ldots, x_n$. При этом оказалась полезной следующая теорема, представляющая собой обобщение теоремы Джексона.

Теорема 2. *Для любых положительных r_i и p_i существует зависящая от этих чисел константа c такая, что, какова бы ни была функция* $f \in H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_u)}(M)$, *найдется для нее система функций* (3) $(1 \leqslant \nu_i \leqslant \infty$, $i = 1, \ldots, n)$, *для которой выполняются неравенства***.

$$\begin{gathered} \|f - g_{\nu_1, \infty, \ldots, \infty}\|_{L_{p_1}^{(n)}} < \frac{cM}{\nu_1^{r_1}}, \\ \|g_{\nu_1, \infty, \ldots, \infty} - g_{\nu_1, \nu_2, \infty, \ldots, \infty}\|_{L_{p_2}^{(n)}} < \frac{cM}{\nu_2^{r_2}}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \|g_{\nu_1, \ldots, \nu_{n-1}, \infty} - g_{\nu_1, \ldots, \nu_n}\|_{L_{p_n}^{(n)}} < \frac{cM}{\nu_n^{r_n}}. \end{gathered} \tag{4}$$

---

* Мы не думаем, что ограничение $1 - \sum\limits_1^n \dfrac{1}{p_k r_k} > 0$ является существенным. Бе него, надо полагать, соответствующий пример может быть получен аналогично тому как в случае $p_1 = \ldots = p_n = p$ рассуждал Т. И. Аманов (¹).

** Если $\nu_k = \infty$, то это обозначает, что g по x_k не обязательно целая функция.

При $p = p_1 = \ldots = p_n$ теорема 2 содержит наш прежний результат ((5). 267), обращающийся при $p = \infty$ в результат С. Н. Бернштейна (2).

Замечание 1. Теорема 1 остается верной без изменений для класса $_{\ldots, p_n}^{\ldots, r_n)} *$ функций f, периодических по каждой из переменных x_i, еделяемого подобно классу $H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}$, но где интегралы, служащие для еделения нормы $\| f \|_{L_p^{(m)}}$, исчисляются не по всему пространству, а по иоду. Имеет место также соответствующий аналог теоремы 2, где роль $\ldots, \nu_n$ играют тригонометрические полиномы.

Замечание 2. Отметим случаи, когда теорема 1 сохраняет свою у для классов функций $f \in H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}(G; M)$, заданных на области R_n. Эти классы определяются аналогично $H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}$.

а) Если G есть прямоугольный параллепипед с гранями, параллельными и координат, то функцию $f \in H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}(G; M)$ можно продолжить на R_n чтобы продолженная функция $\bar{f} \in H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}$, во всяком случае, если е целые. При целых r_i, вероятно, это тоже верно, но пока не доказано.

б) С другой стороны, при $r_1, \ldots . r_m$ целых и $r_{m+1}, \ldots, r_n$ не целых, под классом $H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}$ $(G; M)$ понимать пересечение классов * $_{x_i}^{)}(G; M)$ $(i = 1, \ldots, m)$ и $H_{p_i x_i}^{(r_i)}(G; M)$ $(i = m + 1, \ldots, n)$, то функцию о класса заведомо можно продолжить с сохранением этих свойств на а определенный выше параллелепипед G, и тогда продолженная функция $_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}(cM)$.

) Пусть $G = G' \times G''$ есть топологическое произведение областей $R_l(x_1, \ldots, x_l)$ и $G'' \subset R_{n-l}(x_{l+1}, \ldots, x_n)$, ограниченных непрерывно ференцируемыми $r + 2$ раза поверхностями, и пусть функция f, заданна G, имеет частные производные $\dfrac{\partial^{r'} f}{\partial x_1^{\alpha_1} \ldots \partial x_l^{\alpha_l}} \left(\sum\limits_{k=1}^{l} \alpha_k \leqslant r' \right)$, принадлеие к $L_{p'}(G)$, так же как частные производные $\dfrac{\partial^{r''} f}{\partial x_{l+1}^{\beta_{l+1}} \ldots \partial x_n^{\beta_n}} \left(\sum\limits_{l+1}^{n} \beta_k \leqslant r'' \right)$, адлежащие к $L_{p''}(G)$. Тогда f можно продолжить за G на R_n с сохраем указанных дифференциальных свойств. Таким образом, продолая функция $\bar{f} \in H_{p_1, \ldots, p_n}^{(r_1, \ldots, r_n)}(cM)$, где $r_1 = \ldots = r_l = r'$, $r_{l+1} = \ldots = r_n = r''$, $\ldots = p_l = p'$, $p_{l+1} = \ldots = p_n = p''$.

 заключение отметим, что на основе теоремы 1 может быть получена ветствующая теорема о компактности, аналогичная нашим результа опубликованным в работе (7). Этим обобщаются для рассмотренных областей теоремы о компактности, полученные E. Gagliardo (3).

атематический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Т. И. Аманов, Изв. АН СССР, сер. матем., **19**, 17 (1955). [2] С. Н. Бернштейн, **57**, 111 (1947). [3] E. Gagliardo, Univ. di Genova, Publ. del Inst. di Mat., № 28, 956). [4] В. И. Кондрашов, ДАН, **48**, 563 (1945). [5] С. М. Никольский, атем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 38, 244 (1951). [6] С. М. Никольский, . сборн., **33** (75), 2, 261 (1953). [7] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. , **20**, 611 (1956). [8] С. Л. Соболев, Матем. сборн., **4** (46), 3, 471 (1938). [9] С. Л. олев, Некоторые применения функционального анализа в математической физи, 1950.

$f \in W_{px_1}^{(r)}(G; M)$, если $\partial^k f / \partial x^k \in L_p(G)$ $(k = 0, 1, \ldots, r)$.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИК

С. П. ПУЛЬКИН

ЗАДАЧА ТРИКОМИ ДЛЯ ОБЩЕГО УРАВНЕНИЯ ЛАВРЕНТЬЕВА — БИЦАДЗЕ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 19 VI 1957)

1°. Рассмотрим уравнение

$$L(u) \equiv u_{xx} + \operatorname{sgn} y u_{yy} + A(x, y) u_x + B(x, y) u_y + C(x, y) u = 0 \qquad (L$$

$$(C(x, y) \leqslant 0 \text{ при } y > 0).$$

Пусть область D ограничена гладкой линией Γ, лежащей в пол плоскости $y > 0$ и опирающейся на отрезок $-1 \leqslant x \leqslant 1$ оси OX (отр зок AB) и двумя характеристиками AC и BC в полуплоскости $y <$ Совокупность точек области D, для которых $y > 0$ $(y < 0)$, обозначи D_1 (D_2).

Задача Т. Найти функцию $u(x, y)$, обладающую свойствам 1) $u(x, y)$ есть решение уравнения (L) в каждой из областей D_1 и D 2) $u(x, y)$ непрерывна в $\overline{D}$; 3) частные производные $\partial u / \partial x$, $\partial u / \partial y$ н прерывны в D; 4) на линии Γ и на одной из характеристик, наприм AC, $u(x, y)$ принимает заданные значения: $u = \varphi(s)$ на Γ; $u = \psi($ на AC; $\varphi(l) = \psi(-1)$, где l — длина кривой Γ. Длина дуги s отсчит вается от точки B. Коэффициенты уравнения (L) будем считать дважд непрерывно дифференцируемыми функциями в каждой из областей D_1, вплоть до их границ.

2°. В области D_2 преобразуем уравнение (L) к характеристическ координатам, положив $\xi = x + y$, $\eta = x - y$. Получим уравнение

$$L_0(u) \equiv u_{\xi\eta} + a(\xi, \eta) u_\xi + b(\xi, \eta) u_\eta + c(\xi, \eta) u = 0. \qquad (L$$

Область D_2 преобразуется в область D_0 плоскости (ξ, η), представляющу собой треугольник $A_0B_0C_0$ с уравнениями сторон $\xi = \eta$, $\xi = -1$, $\eta =$

Мы будем считать коэффициенты уравнения (L_0) удовлетворяющи следующим условиям:

Условия A_1: $a \geqslant 0$, $a_\xi + ab - c \geqslant 0$, $c \geqslant 0$ в D_0.

Обозначим D^{ε}_{hk} треугольную область, ограниченную: 1) отрезк $A_0'B_0'$, прямой $\eta - \xi = \varepsilon$; 2) отрезком $A_0'C_0'$ прямой $\xi = h$; 3) отрезк $B_0'C_0'$ прямой $\eta = k$ $(\varepsilon \geqslant 0,\ -1 \leqslant h < 0 < k \leqslant 1)$.

Будем называть решение $u(\xi, \eta)$ уравнения (L_0) строго регуля ным в D^{ε}_{hk}, если: 1) $u(\xi, \eta)$ дважды непрерывно дифференцируе в D^{ε}_{hk}; 2) $u(\xi, \eta)$ непрерывна в $\overline{D}^{\varepsilon}_{hk}$ вместе с производными первого рядка.

Обобщенным решением класса S уравнения (L_0) в D_0 бу называть функцию $u(\xi, \eta)$, определенную в D_0, которая может б представлена как предел в D_0 последовательности $\{u_n(\xi, \eta)\}$ решен строго регулярных в $\overline{D}_0$, причем сходимость имеет место равномерно всякой замкнутой области $\overline{D}^{\varepsilon}_{-1, 1-\varepsilon}$ $(\varepsilon > 0)$ и $u_n(-1, \eta) = u(-1, \eta)$.

Лемма 1. *Пусть $u(\xi, \eta)$ есть обобщенное решение уравнения* (L_0)
сса S, непрерывное в $\bar{D}_0$, причем $u(-1, \eta) = 0$. Если выполняются
вия A_1, *то* $\max u$, *если он* >0, *достигается на* A_0B_0.

Доказательство. Заметим, что лемма справедлива для строго
улярных решений (1). Допустим, в нашем случае, что $\max u = M > 0$
тигается не на A_0B_0. Тогда $u = M$ на некотором замкнутом множе-
е Φ, не содержащем точек отрезка A_0B_0. Найдется замкнутая область
$_{,1-\alpha}$, $\alpha > 0$ и n такие, что $u_n(\xi, \eta)$ будет достигать положительного
симума не на $A_0'B_0'$, что противоречит свойству строго регулярных
ений.

Для дальнейшего нам потребуется еще следующая известная лемма (2).

Лемма 2. *Пусть функция $u(x, y)$, непрерывная в $\bar{D}_1$, удовлетво-*
т в $\bar{D}_1$ неравенству $L(u) \geqslant 0$ $(L(u) \leqslant 0)$, причем $C \leqslant 0$. Пусть $u(x, y)$
нимает наибольшее положительное (наименьшее отрицательное) зна-
ие в $\bar{D}_1$ в точке $(x_0, 0)$, $-1 < x_0 < 1$. Если значения u на Γ меньше
льше), чем $u(x_0, 0)$, то

$$\lim_{y \to 0} \frac{\partial u(x_0, y)}{\partial y} < 0 \ (> 0),$$

и этот предел существует.

Обозначим $u_0(\xi', \eta'; \xi, \eta)$ функцию Римана уравнения (L_0). Реше-
ем уравнения (L_0) класса R в характеристическом
еугольнике D_0 будем называть функцию $u(\xi, \eta)$, которая в D_0
кет быть представлена формулой Римана

$$u(\xi, \eta) = {}^1/_2 \, [u_0(\xi, \xi; \xi, \eta)\,\tau(\xi) + u_0(\eta, \eta; \xi, \eta)\,\tau(\eta)] + \\ + \int_{\xi}^{\eta} M(t, \xi, \eta)\,\tau(t)\,dt + \int_{\xi}^{\eta} N(t, \xi, \eta)\,\nu(t)\,dt, \qquad (1)$$

$\tau(x)$ непрерывна на $-1 \leqslant x \leqslant 1$, дифференцируема на $-1 < x < 1$,
(x) непрерывна на $-1 < x < 1$, абсолютно интегрируема на $-1 \leqslant x \leqslant 1$.
есь M и N — известные функции, входящие в формулу Римана.

Лемма 3. *Всякое решение класса R принадлежит классу S.*

Из лемм 1, 2 и 3 следует единственность решения задачи в классе R.

3°. Заметим, что непрерывно дифференцируемое в D_0 решение уравне-
н $L_0(u) = f(\xi, \eta)$, удовлетворяющее условиям $u(-1, \eta) = 0$, $u_\xi(\xi, \xi) -$
$u_\eta(\xi, \xi) = 0$, может быть представлено формулой

$$u(\xi, \eta) = \int_{-1}^{\xi} d\xi' \int_{\xi'}^{\xi} f(\xi', \eta')\, S(\xi', \eta'; \xi, \eta)\, d\eta' + \\ + \int_{-1}^{\xi} d\xi' \int_{\xi'}^{\eta} f(\xi', \eta')\, T(\xi', \eta'; \xi, \eta)\, d\eta', \qquad (2)$$

S, T непрерывны в $\bar{D}_0 \times \bar{D}_0$. Формулу (2) и соответствующие выра-
ния для S и T можно получить, например, применяя для решения
дачи метод последовательных приближений.

Лемма 4. *Всякое решение уравнения* (L_0) *в* D_0 *класса* R *можно*
едставить в виде

$$u(\xi, \eta) = g(\xi, \eta) + \int_{-1}^{\xi} T_0(\xi, \eta, t)\,\nu(t)\,dt, \qquad (3)$$

где $g(\xi, \eta)$ *выражается через* ψ, a, b, c, S, T; $T_0(\xi, \eta, t)$ *выражаетс* *через* a, b, c, S, T; $\nu(\xi) = (\partial u / \partial \xi - \partial u / \partial \eta)_{\xi=\eta}$.

Из (3) находим, полагая $g(x) = g(x, x)$, $T_0(x, t) = T_0(x, x, t)$, $\tau(x) =$ $= u(x, x)$:

$$\tau(x) = g(x) + \int_{-1}^{x} T_0(x, t)\,\nu(t)\,dt. \qquad (4$$

4°. Задача N для области D_1. Найти в D_1 решение уравнения (L), удовлетворяющее условиям:

$$u|_{\Gamma} = \varphi(s), \qquad \left.\frac{\partial u}{\partial y}\right|_{y=0} = \nu(x).$$

Условия В. Пусть кривая Г обладает непрерывной кривизной касательные к кривой Г в точках A и B параллельны оси OY.

Пусть $G(x', y'; x, y)$ — функция Грина уравнения Лапласа задачи N, существование которой нетрудно доказать. Следуя методу Лихтенштейна решение задачи N ищем в виде

$$u(x, y) = w(x, y) - \frac{1}{2\pi}\iint\limits_{D_1} G(x', y'; x, y)\,V(x', y')\,dx'\,dy',$$

где $w(x, y)$ есть решение задачи N для уравнения Лапласа; оно выражается формулой

$$w(x, y) = -\frac{1}{2\pi}\int_{-1}^{1} G(t, 0; x, y)\,\nu(t)\,dt +$$

$$+\frac{1}{2\pi}\int_{-1}^{1} \frac{\partial}{\partial n} G(x(s), y(s); x, y)\,\varphi(s)\,ds.$$

Для нахождения функции $V(x, y)$ составляем интегральное уравнение (подобно (^{3}), стр. 267), ядро которого $K_2(x', y'; x, y)$ есть первая итерация ядра

$$K(x', y'; x, y) = \frac{1}{2\pi}\left[A(x, y)\,\frac{\partial G}{\partial x} + B(x, y)\,\frac{\partial G}{\partial y} + C(x, y)\,G\right].$$

Если 1 не является собственным значением ядра $K_2(x', y'; x, y)$, то, разрешая соответствующее интегральное уравнение, мы найдем $V(x, y)$ и получим решение задачи N. Полагая в нем $y = 0$, приходим к формуле

$$\tau(x) = -\int_{-1}^{1} [G(t, x) + K_0(t, x) + K_{00}(t, x)]\,\nu(t)\,dt +$$

$$+\int_{0}^{l} [G^*(s, x) + \overline{K}_0(s, x) + \overline{K}_{00}(s, x)]\,\varphi(s)\,ds, \qquad (5$$

где $\tau(x) = u(x, 0)$; $G(t, x) = \frac{1}{2\pi} G(t, 0; x, 0)$; $G^*(s, x) = \frac{1}{2\pi}\frac{\partial G(x(s), y(s); x, 0)}{\partial n}$ K_0, $\overline{K}_0$ выражаются через G, A, B, C, а K_{00}, $\overline{K}_{00}$, кроме того, еще через резольвенту ядра $K_2(x', y'; x, y)$.

5°. Решение задачи Т. Сопоставляя (4) и (5), получаем интегральное уравнение первого рода с неизвестной функцией $\nu(x)$. Чтобы получить уравнение второго рода, дифференцируем найденное уравнение первого рода по x. В результате получим уравнение

$$\nu(x) + \frac{1}{\pi}\int_{-1}^{1}\left(\frac{1}{t - x} - \frac{t}{1 - xt}\right)\nu(t)\,dt = \int_{-1}^{1} \mathscr{K}(t, x)\,\nu(t)\,dt + g_0(x). \qquad (6$$

Произведя оценки $\partial T_0/\partial x$, $\partial K_0/\partial x$, $\partial K_{00}/\partial x$, а также $G(t, 0; x, 0)/\partial x - \partial G_0(t, 0; x, 0)/\partial x$, где G_0 — функция Грина для слу- ая окружности, убеждаемся в том, что функция $\mathscr{K}(t, x)$ имеет особен- ости не выше чем логарифмического порядка. Функцию $\nu(x)$ мы будем скать в классе функций, удовлетворяющих условию Гельдера на $1 < x < 1$, абсолютно интегрируемых с некоторой степенью $\alpha > 1$. огда первый член правой части будет функцией, удовлетворяющей словию Гельдера на $-1 \leqslant x \leqslant 1$. Считая функцию $\varphi(s)$ имеющей непре- ывные вторые производные, по крайней мере вблизи точек A и B, что $\psi'(x)$ удовлетворяет условию Гельдера, приходим к выводу, что (x) удовлетворяет условию Гельдера на $-1 \leqslant x \leqslant 1$. Применяя звестные приемы регуляризации (см., например, (⁵)), мы придем к нтегральному уравнению

$$(x) = \int_{-1}^{1} \left\{ \mathscr{K}(t, x) - \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} \int_{-1}^{1} \sqrt{\frac{1-u}{1+u}} \left(\frac{1}{u-x} - \frac{u}{1-xu} \right) \mathscr{K}(t, u)\, du \right\} \nu(t)\, dt +$$

$$+ g_0(x) - \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} \int_{-1}^{1} \sqrt{\frac{1-t}{1+t}} \left(\frac{1}{t+x} - \frac{t}{1-xt} \right) g_0(t)\, dt. \qquad (7)$$

о есть уравнение Фредгольма, причем из единственности решения за- чи Т следует разрешимость уравнения (7). Найдя $\nu(x)$ из (7), найдем $x)$ из (5) и далее найдем искомое решение в D_1 и D_2. Это будет реше- е задачи Т класса R. Итак, имеем:

Теорема 1. *Пусть контур* Г *удовлетворяет условию* В, *а коэффи- енты уравнения* (L) *таковы, что при* $y < 0$ *выполняются условия* A_1 1 *не является собственным значением ядра* $K_2(x', y'; x, y)$. *Если нкция* $\varphi(s)$ *непрерывна на* $0 \leqslant s \leqslant l$ *вместе с производными второго рядка, а* $\psi(x)$ *имеет первую производную, удовлетворяющую условию льдера в* $-1 \leqslant x \leqslant 0$, *то в классе* R *существует, и притом един- венное, решение задачи* Т.

6°. Частный случай. Рассмотрим уравнение

$$u_{xx} + \operatorname{sgn} y \cdot u_{yy} + C(x, y) u = 0 \quad (C \leqslant 0 \text{ для } y > 0). \qquad \text{(F)}$$

ли $C(x, y)$ зависит только от x или только от y, то задача Т для авнения (F) всегда имеет решение при выполнении указанных выше ловий, налагаемых на контур Г и функции $\varphi(s)$ и $\psi(x)$.

Куйбышевский государственный педагогический институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
17 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Agmon, L. Nirenberg, M. Protter, Comm. Pure and Appl. Math., 6, 4 (1954). [2] К. И. Бабенко, К теории уравнений смешанного типа, Диссертация, 1951. . Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, 2, 1951. [4] S. Geller- е d t, Sur un problème aux limites pour une équation linéaire aux dérivées partielles du nd ordre de type mixte, Thèse, Uppsala, 1935. [5] С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, в. 3 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИК

Р. Л. ФРУМ-КЕТКОВ

О ПОВЕДЕНИИ ЦИКЛОВ, НЕ ГОМОЛОГИЧНЫХ НУЛЮ, ПРИ ОТОБРАЖЕНИИ n-МЕРНОГО МНОГООБРАЗИЯ В n-МЕРНОЕ ЕВКЛИДОВО ПРОСТРАНСТВО

(Представлено академиком П. С. Александровым 27 VI 1957)

§ 1. Ответ на многие вопросы о поведении циклов при непрерывном отображении n-мерного замкнутого ориентируемого многообразия M_1^n другое ориентируемое многообразие M_2^n с отличной от нуля степенью дает работа Хопфа (¹) и теорема об обратных изоморфизмах К. А. Ситникова (²), которая, в частности, усиливает часть работа Хопфа.

П. С. Александров поставил следующую задачу: доказать, что пр отображении n-мерного замкнутого ориентируемого многообразия M^n n-мерное евклидово пространство или в n-мерное ориентируемое многообразие со степенью нуль существуют «слипающиеся» циклы (т. е. циклы отображающиеся в нуль) всех размерностей. Существование таких циклов гомологичных нулю в M_1^n, для всех размерностей доказано мною в работе (³).

Хопф доказал (¹), что для отображения M_1^n в M_2^n со степенью нул (M_1^n и M_2^n — замкнутые ориентируемые многообразия) имеет место следующая оценка:

$$p_f^s + p_f^{n-s} \leqslant \frac{p^s\left(M_1^n\right) + p^{n-s}\left(M_1^n\right)}{2},$$

где $p^s(M_1^n)$ — ранг группы Бетти размерности s многообразия M_1^n; p_f^s — максимальное число гомологически независимых циклов в M_2^n размерности s, являющихся образами циклов из M^n при отображении f.

К. А. Ситников в связи с этим результатом поставил вопрос о количестве циклов, не гомологичных нулю в M^n, отображающихся в нул (точное определение будет дано ниже). Этому вопросу посвящена настоящая заметка.

За группу коэффициентов принимается тело рациональных чисел.

Примем следующие обозначения: M^n (иногда с индексом внизу) — n-мерное замкнутое ориентируемое многообразие; R^n — n-мерное евклидово пространство; $\Delta^s(K)$ — s-мерная группа Бетти комплекса K; $p^s(K)$ — ранг группы $\Delta^s(K)$. Полиэдр и комплекс, являющийся его триангуляцией, обычно будем обозначать одной буквой.

В § 2 приведена теорема, усиливающая вышеуказанный результ Хопфа; в § 3 рассматривается случай отображения M^n в R^n или часть M_1^n.

§ 2. **Определение.** Пусть f — непрерывное отображение M^n в или в M_1^n и ζ^s — ненулевой s-мерный гомологический класс M^n. Скаже что существуют циклы из этого гомологического класс отображающиеся посредством f в нуль, если в R^n (в M_1^n) существует такой полиэдр L размерности $\leqslant s$, что при любом $\varepsilon > 0$ множество $f^{-1}(\overline{O(L, \varepsilon)})$ является носителем цикла из ζ^s и образ этого цикла гомологичен нулю в $\overline{O(L, \varepsilon)}$.

Максимальное число независимых s-мерных гомологических классов таких, что существуют циклы из этих гомологических классов, отображающиеся посредством f в нуль, обозначим r_f^s. Через q_f^s обозначим максимальное число независимых s-мерных циклов замкнутого множества $f(M^n)$, являющихся образами циклов из M^n при отображении f, т. е. q_f^s является рангом подгруппы $\Delta^s(f(M^n))$, на которую отображается группа $\Delta^s(M^n)$. Ясно, что p_f^s — ранг подгруппы $\Delta^s(M_1^n)$, на которую отображается $\Delta^s(M^n)$, не превосходит q_f^s, а для отображения в R^n $p_f^s \equiv 0$. Легко построить отображение ориентируемой поверхности рода p в R^2, для которого $q_f^1 = p$.

Теорема 1. *Пусть f — непрерывное отображение M^n в R^n или в M_1^n со степенью нуль и $p^s(M^n) \neq 0$. Тогда*

$$q_f^s + q_f^{n-s} \leqslant \frac{p^s(M^n) + p^{n-s}(M^n)}{2},$$

$$q_f^s \leqslant r_f^{n-s}, \quad q_f^{n-s} \leqslant r_f^s.$$

План доказательства теоремы 1 (считаем $p^s(M^n) = 1$ и отображение в R^n). Возьмем $R^m \supset R^n$, $m > 2n+1$, и пусть f_k — последовательность симплициальных топологических отображений M^n в R^m, приближающих f. Пусть ζ^s и ζ^{n-s} — образующие групп $\Delta^s(M^n)$ и $\Delta^{n-s}(M^n)$ и z^s — цикл из ζ^s. Если $f(z^s) \not\sim 0$ на $f(M^n)$, то возьмем в $R^m \setminus f(M^n)$ цикл z^{m-s-1}, зацепленный с $f(z^s)$, и пусть x^{m-s} — цепь, ограничивающая z^{m-s-1}. Полиэдр размерности $n-s$, являющийся пересечением тела x^{m-s} с R^n, обозначим через L^{n-s}. Цепь x^{m-s} высекает на многообразии $f_k(M^n)$ цикл $z_k^{n-s} = f_k(z_{1,k}^{n-s})$, где $z_{1,k}^{n-s} \in \zeta^{n-s}$. Цикл z_k^{n-s} лежит в $O(L^{n-s}, \varepsilon_k)$ и гомологичен нулю в этой окрестности и $\varepsilon_k \to 0$ при $k \to \infty$.

Легко построить отображение некоторого многообразия M_1^n в M_2^n со степенью нуль, для которого $p_f^s + p_f^{n-s} = p^s(M_1^n)$, т. е. число гомологически независимых циклов в размерностях s и $n-s$ в M_1^n, образы которых не гомологичны нулю на $f(M_1^n)$, равно $p^s(M_1^n)$. Поэтому существуют отображения M_1^n в R^n или в M_2^n со степенью нуль, при которых общее число гомологически независимых циклов в размерностях s и $n-s$, отображающихся в нуль (при любом определении «слипающегося» цикла), не превосходит $p^s(M_1^n)$.

§ 3. Отображение M^n в R^n или в часть M_1^n. При изучении множеств, содержащих циклы, не гомологичные нулю на M^n, основной является простая, но важная лемма, сообщенная мне К. А. Ситниковым.

Лемма. *Пусть $p^s(M^n) \neq 0$. Если A — замкнутое множество многообразия M^n, разбивающее ненулевой класс гомологий ζ^s (в том смысле, что в $M^n \setminus A$ не содержится носителей циклов из ζ^s), то A содержит $(n-s)$-мерный цикл z^{n-s}, имеющий отличный от нуля индекс пересечения с циклами из ζ^s.*

Определение чисел μ_f^s и $\overline{\mu}_f^s$. Пусть f — непрерывное отображение M^n в полиэдр K. Обозначим через μ_f^s максимальное число таких независимых элементов группы $\Delta^s(M^n)$, что существуют носители циклов из этих гомологических классов, которые отображаются посредством f в полиэдры, не содержащие отличных от нуля s-мерных циклов.

Через $\overline{\mu}_f^s$ обозначим максимальное число таких независимых элементов группы $\Delta^s(M^n)$, что для любого $\varepsilon > 0$ найдутся носители циклов из этих гомологических классов, образы которых посредством ε-сдвига переводятся в полиэдр, не содержащий отличных от нуля s-мерных циклов.

Теорема 2. *Пусть f — непрерывное отображение M^n в R^n или в часть M_1^n и $p^s(M^n) \neq 0$. Тогда*

$$\mu_f^s + \overline{\mu}_f^{n-s} \geqslant p^s(M^n).$$

Наметим план доказательства теоремы 2 для отображения в R^n. Введем следующие обозначения: через l обозначим ось x_1, через R^{n-1} — $(n-1)$-мерную плоскость $x_1 = 0$; через $I_1, I_2, \ldots, I_k, \ldots$ — последовательность измельчающихся кубильяжей R^{n-1}, причем длина ребра куба I_k равна $a/2^k$; через C_k^{s-1} — $(s-1)$-мерный остов I_k, $C_k^{s-1} \subset C_{k+1}^{s-1}$; через L_k^s — бесконечный полиэдр $C_k^{s-1} \times l$, L_k^s не содержит отличных от нуля s-мерных циклов и $L_k^s \subset L_{k+1}^s$; через L_k^{n-s} — бесконечный полиэдр $C_{1,k}^{n-s-1} \times l$, где $C_{1,k}^{n-s-1}$ есть $(n-s-1)$-мерный остов кубильяжа, сопряженного к I_k, L_k^{n-s} не содержит $(n-s)$-мерных циклов. Если компакт $\Phi \subset R^n \setminus L_k^s$, то Φ, посредством операции «выметания» переводится в L_k^{n-s}, величина этого сдвига $\leqslant \dfrac{a\sqrt{n-1}}{2^k}$.

Обозначим через r_k максимальное число независимых $(n-s)$-мерных гомологических классов таких, что существуют носители циклов из этих классов, образы которых лежат в $R^n \setminus L_k^s$. Ясно, что $r_k \geqslant r_{k+1}$. Пусть $r = \inf\limits_k r_k$; существует такое k_0, что при $k \geqslant k_0$ $r_k = r$. Доказывается, что $\overline{\mu}_f^{n-s} \geqslant r$. Множество $f^{-1}(L_k^s)$, $k \geqslant k_0$, разбивает при любом выборе базиса группы $\Delta^{n-s}(M^n)$ не менее чем $(p^{n-s}(M^n) - r)$ элементов из этого базиса. Отсюда, опираясь на лемму, доказываем, что $\mu_f^s \geqslant p^{n-s}(M^n) - r$. Сложение с неравенством $\overline{\mu}_f^{n-s} \geqslant r$ дает нужный результат.

Теорема 3. *Пусть f — непрерывное отображение M^n в R^n или в часть M_1^n и $p^1(M^n) \neq 0$. Тогда*

$$\mu_f' + \mu_f^{n-1} \geqslant p^1(M^n).$$

В заключение выражаю искреннюю благодарность П. С. Александрову и К. А. Ситникову за ценные советы, данные мне при работе над этим вопросом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Hopf, J. f. reine u. angew. Math. (Crelle), 163 (1930). [2] К. А. Ситников, Матем. сборн., 37, 3 (1955). [4] Р. Л. Фрум-Кетков, ДАН, 115, № 2 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МАТЕМАТИКА

Ю. А. ШАШКИН

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ ТЕОРИИ ПОТЕНЦИАЛА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 VI 1957)

В диссертации В. К. Иванова (1) начато исследование вопроса об
менении области, создающей данный внешний потенциал, при увеличе-
и плотности вещества, ее заполняющего. В настоящей заметке дается
чественная характеристика этого изменения, а именно, доказывается,
о при монотонном увеличении плотности область монотонно сжимается.
етод, используемый нами, предложен В. П. Симоновым (3) для доказа-
льства теорем единственности.

Теорема 1. *Пусть области D_1 и D_2, звездные относительно полюса*
заполнены веществом с постоянными плотностями μ_1 и μ_2, причем
$> \mu_2 > 0$. *Если при этом внешние потенциалы областей тождест-*
но равны, то

$$D_1 \subset D_2.$$

Доказательство. Пусть границы областей D_1 и D_2 имеют в по-
рных координатах (r, φ) уравнения $r = r_1(\varphi)$ и $r = r_2(\varphi)$ соответственно,
пусть

$$R_1(\varphi) = \min\{r_1(\varphi), r_2(\varphi)\}; \quad R_2(\varphi) = \max\{r_1(\varphi), r_2(\varphi)\}.$$

едположим, что включение $D_1 \subset D_2$ не выполняется (невозможность
атного включения очевидна). Это значит, что на некотором множестве
$\subset [0, 2\pi]$ имеем $r_2(\varphi) < r_1(\varphi)$. Для доказательства достаточно (2,3) по-
оить в области $D_1 \cup D_2$ такую гармоническую функцию U, что

$$\iint\limits_{D_1} U\mu_1 d\sigma - \iint\limits_{D_2} U\mu_2 d\sigma > 0. \tag{1}$$

Рассмотрим в области $D_1 \cup D_2$ ограниченную гармоническую функцию
$r, \varphi)$, принимающую на границе значения

$$V(R_2, \varphi) = \begin{cases} 1, & \varphi \in A, \\ 0, & \varphi \in B = [0, 2\pi] \setminus A. \end{cases}$$

Покажем, что функция

$$U = 2V + r\frac{\partial V}{\partial r},$$

моническая вместе с V, будет удовлетворять неравенству (1). Левая
ть этого неравенства равна

$$\mu_1 \iint\limits_{D_1 \setminus D_2} U\, d\sigma - \mu_2 \iint\limits_{D_2 \setminus D_1} U\, d\sigma + (\mu_1 - \mu_2) \iint\limits_{D_1 \cup D_2} U\, d\sigma =$$
$$= \mu_1 I_1 + \mu_2 I_2 + (\mu_1 - \mu_2) I_3.$$

Легко убедиться, что каждый из интегралов I_1, I_2, I_3 положителен. Действительно,

$$I_1 = \iint\limits_{D_1 \setminus D_2} U\,d\sigma = \int\limits_A \int\limits_{R_1}^{R_2} Ur\,dr\,d\varphi = \int\limits_A [R_2^2 - R_1^2 V(R_1, \varphi)]\,d\varphi > 0,$$

$$I_2 = -\iint\limits_{D_2 \setminus D_1} U\,d\sigma = \int\limits_B R_1^2 V(R_1, \varphi)\,d\varphi > 0,$$

$$I_3 = \iint\limits_{D_1 \cup D_2} U\,d\sigma = \int\limits_0^{2\pi} R_1^2 V(R_1, \varphi)\,d\varphi > 0.$$

Теорема доказана.

Замечание. Формулировка и доказательство теоремы 1 без изменений переносятся на трехмерный случай.

Теорема 2. *Пусть D_1 — плоская односвязная область, ограниченная аналитической кривой и возбуждающая при заполнении массами с плотностью $\mu_1(x, y) > 0$ внешний потенциал V. Тогда существует такая область G, содержащая D_1, что, какова бы ни была односвязная область $D_2 \subset G$, имеющая при положительной плотности $\mu_2(x, y) < \mu_1(x, y)$ тот же внешний потенциал V, имеем всегда*

$$D_1 \subset D_2.$$

Для доказательства снова предполагаем противное. Пусть G — наибольшая область, на которую можно продолжить функцию $w = f(z)$, отображающую D_1 конформно на круг $|w| < 1$; $U(x, y)$ — гармоническая функция, определенная и положительная в области D_1 и равная нулю на тех частях ее границы, которые лежат в замыкании D_2. Из условий теоремы следует, что $U(x, y)$ продолжается на область D_2, причем все ее значения в $D_2 \setminus D_1$ отрицательны. Поэтому

$$\iint\limits_{D_1} U\mu_1\,d\sigma - \iint\limits_{D_2} U\mu_2\,d\sigma > 0,$$

что и доказывает теорему.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Иванов, Докторская диссертация, Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 1955. [2] П. С. Новиков, ДАН, 18, № 3, 165 (1938). [3] В. П. Симонов, Кандидатская диссертация, Моск. гос. пед. инст. им. В. И. Ленина, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

Академик АН Туркм ССР Р. Г. АННАЕВ и А. АЛЛАНАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОГО И ПОПЕРЕЧНОГО ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА МОНОКРИСТАЛЛЕ ЕРМАНИЯ n-ТИПА ПО ГЛАВНЫМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ОСЯМ

Введение. Относительное изменение удельного сопротивления в гнитном поле кристаллов германия n- и p-типов в образцах, вырезанных оль осей [100] и [110], при температурах 77 и 300°K было исследовано Пирсоном и Сулом (^{2}). В последнее время были исследованы (^{1}) все магнето-электрические свойства ультрачистых монокристаллов германия трех различх образцов, имевших форму параллелепипедов, вырезанных сответвенно вдоль осей [100], [110], [111], при комнатной температуре. При этом, частности, установлено наличие анизотропии гальваномагнитного эфкта в исследованных объектах. Однако вопрос о том, является ли анизоопия магнето-электрических свойств следствием неоднородности плотсти образцов, остается неясным, так как образцы были вырезаны по авным кристаллографическим осям из различных ультрачистых моноисталлов.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы подробно исследовать отсительное изменение электросопротивления в магнитном поле (продольй и поперечные эффекты) по отношению к кристаллографическим осям 00], [110] и [111] в диагональной плоскости (110) ультрачистого моноисталла германия (чистотой до 10^{-8} %) на одном и том же образце, имеюм форму шара. При этом эффект мы называем продольным, если векторы ка **i**, измерения **r** (направления осей) и магнитного поля **H** параллельны жду собой, т. е. $\mathbf{i} \parallel \mathbf{r} \parallel \mathbf{H}$. Если вектор магнитного поля **H** перпендикурен двум параллельным между собою векторам **i** и **r**, т. е. $\mathbf{i} \parallel \mathbf{r} \perp \mathbf{H}$, фект называется поперечным.

Из известной формулы Зейтца (^{3}) для плотности тока в полупроводках кубической системы при наличии электрического и слабого магнитго полей можно вывести формулу для гальваномагнитного эффекта $R/R)$ в виде

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(K_0 + K_1 \sum_{i=1}^{3} g_i^2 h_i^2 + 2K_2 \sum_{i \neq j=1}^{3} g_i g_j h_i h_j \right) H^2. \qquad (1)$$

этой формуле g_i и h_i — направляющие косинусы соответственно едичного вектора тока **i** и магнитного поля **H** по отношению к тетрагольным осям кристалла кубической системы; K_0, K_1 и K_2 — константы, торые, по данным (^{3}), можно выразить следующим образом:

$$K_0 = \frac{9\pi neu^3}{16c^2}\left[1 + \frac{532}{231}\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right)^2\right]\rho_0 = \frac{9\pi u^2}{16c^2}\left[1 + \frac{532}{231}\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right)^2\right];$$

$$K_1 = -\frac{9\pi neu^3}{16c^2}\left[1 + \frac{452}{231}\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right)^2\right]\rho_0 = -\frac{9\pi u^2}{16c^2}\left[1 + \frac{452}{231}\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right)^2\right]; \qquad (2)$$

$$K_2 = -\frac{9\pi neu^3}{16c^2}\left[1 + \frac{212}{231}\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right)^2\right]\rho_0 = -\frac{9\pi u^2}{16c^2}\left[1 + \frac{212}{231}\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right)^2\right],$$

где u и n — соответственно подвижность и концентрация носителей тока; e — заряд электрода; c — скорость света; ρ_0 — удельное сопротивление; τ_0 и τ_1 — две различные функции времени релаксации τ от волнового вектора $\mathbf{k}$.

Как видно из (1), при слабых H величина эффекта пропорциональна квадрату напряженности магнитного поля, т. е. $\Delta R / R = bH^2$. Вычисления по формуле (1) при данном значении H с учетом (2) дают для продольного гальваномагнитного эффекта $b_{[110]\parallel} = 2{,}5\, b_{[100]\parallel}$ и $b_{[111]\parallel} = 3\, b_{[100]\parallel}$. Для поперечных же эффектов в случае, когда векторы $\mathbf{i}$, $\mathbf{r}$ и $\mathbf{H}$ лежат в плоскости (110), теоретически из формулы (1) находим $b_{[100]\perp} = b_{[110]\perp} \neq b_{[111]\perp}$.

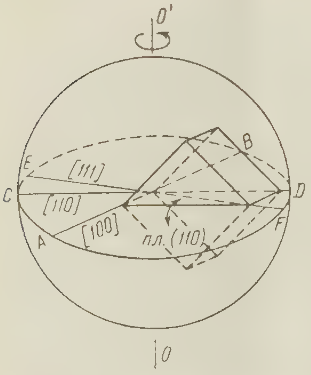


Рис. 1. Кристаллографические оси [100], [110] и [111] в диагональной плоскости (110) кристалла германия в форме шара

Об объекте и методике исследования. Монокристалл германия был выращен из расплава в вакуумной печи по методу Чохральского в лаборатории проф. Д. А. Петрова Института металлургии Академии наук СССР. Для снятия внутренних напряжений монокристалла его кипятили в течение 2 мин. в перекиси водорода, а затем в дистиллированной воде. Из полученного монокристалла германия в форме прутка (диаметром около 60 мм и длиной 180 мм) был вырезан образец в виде шара диаметром 33,25 мм.

С помощью термозонда установлена электронная проводимость образца. Рентгенографическим методом на установке типа УРС-55 путем обратной съемки была определена одна из диагональных плоскостей (110) кристалла, которая одновременно является диаметральной плоскостью шара (рис. 1). Затем были определены три главные оси: одна из тетрагональных осей [100], одна из диагональных осей [110] и одна из тригональных осей [111], лежащих на плоскости (110).

Для помещения образца между полюсами электромагнита было изготовлено специальное приспособление, состоявшее из подвижной и неподвижной частей. Подвижная часть могла поворачиваться вокруг вертикальной оси относительно неподвижной части установки. К подвижной части установки на специальное гнездо укреплялся шар таким образом, чтобы во всех его положениях вектор магнитного поля лежал в плоскости (110) образца. Образец вместе с прикрепленной частью установки был помещен в дьюаровский сосуд и температура образца поддерживалась постоянной. Установка была снабжена стрелкой и шкалой, что позволяло последовательно измерять как продольно-поперечные эффекты, так и зависимость эффекта от углов между $\mathbf{H}$ и $\mathbf{i} \parallel \mathbf{r}$ при постоянном магнитном поле в плоскости (110).

К исследуемому образцу по заранее известным направлениям припаивались медные провода, концы которых шли к измерительной схеме (точки пайки были омеднены методом электролиза). Был применен мост постоянного тока типа МТВ класса 0,02, к которому подключался зеркальный гальванометр М21 чувствительностью 10^{-9} а/мм.

Результаты исследования. Все измерения производились при температуре 29° С. Предварительным измерением получены следующие первоначальные значения электросопротивления образца по трем направлениям: $R_{[100]} = 372{,}5$ ом, $R_{[110]} = 423$ ом и $R_{[111]} = 340$ ом.

Результаты, полученные при исследовании продольного и поперечного гальваномагнитных эффектов как функций внешнего магнитного поля, представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, при слабых полях точки ложатся на параболу $\Delta R/R = bH^2$, которая ранее была получена Н. С. Акуловым (4) для ферромагнитных кристаллов кубической системы при сла-

магнитных полях. Если же по оси абсцисс отложить квадраты значений
шнего магнитного поля, то при малых значениях H зависимость $\Delta R/R$
H^2 представится прямыми (рис. 3), из тангенса угла наклона которых
кно вычислить коэффициент пропорциональности b.

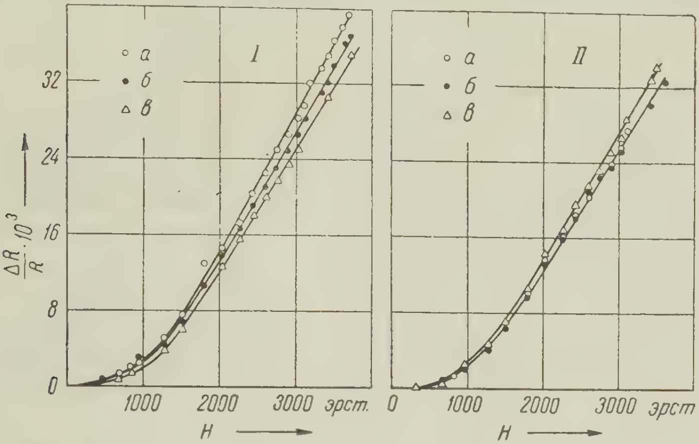


Рис. 2. Кривые зависимостей $\Delta R/R$ от H по главным кристаллографическим осям. I — продольный эффект: a — $\mathbf{i} \parallel [100] \parallel \mathbf{H}$; $б$ — $\mathbf{i} \parallel [110] \parallel \mathbf{H}$; $в$ — $\mathbf{i} \parallel [111] \parallel \mathbf{H}$. II — поперечный эффект: a — $\mathbf{i} \parallel [100] \perp \mathbf{H}$; $б$ — $\mathbf{i} \parallel [110] \perp \mathbf{H}$; $в$ — $\mathbf{i} \parallel [111] \perp \mathbf{H}$. $T = 302°$ K

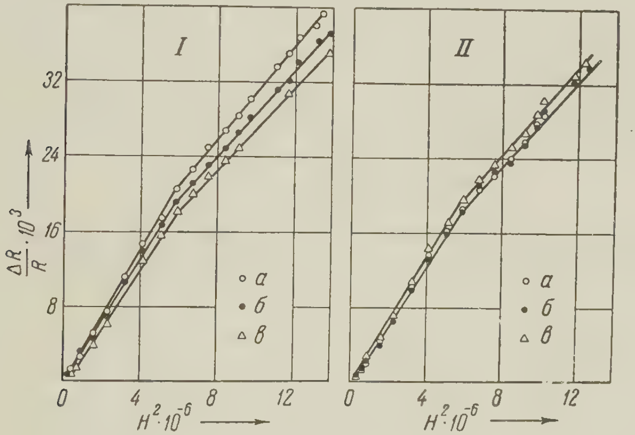


Рис. 3. Зависимость гальваномагнитного эффекта от квадрата магнитного поля по различным кристаллографическим осям монокристалла германия. Обозначения те же, что на рис. 2

В табл. 1 приведены теоретические значения коэффициента пропор-
нальности ($b_{\text{теор}}$), вычисленные по формуле (1), и полученные из опыта
$_{\text{сп}}$) по отношению к осям [100], [110] и [111] в плоскости (110).
Экспериментальные соотношения между коэффициентами отличаются от
ученных теоретически: для продольного эффекта оказалось $b_{[110]\parallel} =$
),93 $b_{[100]\parallel}$ и $b_{[111]\parallel} = 0{,}89\, b_{[100]\parallel}$, для поперечного же эффекта $b_{[100]\perp} \simeq$
$_{[110]\perp} < b_{[111]\perp}$.

На рис. 4 представлена зависимость $\Delta R/R$ от углов между векто-
и $\mathbf{i} \parallel \mathbf{r}$ и $\mathbf{H}$ при постоянном магнитном поле ($H = 2426$ эрст.) в пло-
сти (110) монокристалла германия. Как видим, по отношению к оси
0] наблюдается наибольший продольный эффект и наименьший попе-
ный эффект, тогда как оси [111], наоборот, соответствует наименьший
дольный и наибольший поперечные эффекты.

Некоторое различие обнаруживается между нашими результатами теорией гальваномагнитного эффекта для полупроводников кубическ системы (³), что было отмечено и в работе (¹). Тем не менее, формула (выведенная из векторного ряда для выражений тока в полупроводник кубической системы при наличии электрического и магнитного поле

Таблица 1

Располож. векторов в плоскости (110)	$b_{\text{теор}}$	$b_{\text{эксп}} \cdot 10^9$
i ‖ [100] ‖ **H**	$K_0 + K_1$	3,411
i ‖ [100] ⊥ **H**	K_0	3,167
i ‖ [110] ‖ **H**	$K_0 + {}^1/_2 (K_1 + K_2)$	3,185
i ‖ [110] ⊥ **H**	K_0	3,170
i ‖ [111] ‖ **H**	$K_0 + {}^1/_3 (K_1 + 2K_2)$	3,06
i ‖ [111] ⊥ **H**	$K_0 + {}^1/_3 (K_1 - K_2)$	3,25

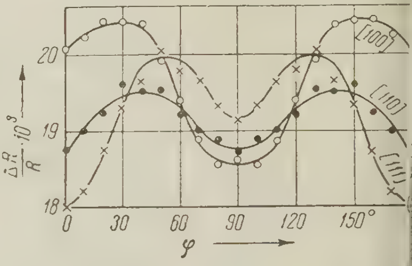


Рис. 4. Зависимость гальваномагнитн .эффекта от угла между векторами и **H** при $H = 2426$ эрст. в плоско (110). $T = 302°$K

вполне может служить формулой анизотропии гальваномагнитного эффе для полупроводников кубической системы.

Таким образом, нами экспериментально показано, что первоначальн электропроводимость и величина гальваномагнитного эффекта зависят кристаллографического направления монокристалла германия. Это подтв ждает наше предположение о наличии анизотропии гальваномагнитн эффекта в исследованном объекте.

Институт физики и геофизики
Академии наук ТуркмССР

Поступило
7 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Г. Аннаев, Изв. АН ТуркмССР, 2, 3 (1957). ² G. L. Pearson, H. Su Phys. Rev., 83, 768 (1951). ³ F. Seitz, Phys. Rev., 79, 372 (1950). ⁴ Н. С. Акул Ферромагнетизм, М., 1939.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

М. А. КРИВОГЛАЗ

МАГНИТНОМ РАССЕЯНИИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ ВБЛИЗИ ОЧКИ КЮРИ ФЕРРОМАГНЕТИКА ИЛИ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 8 VI 1957)

Обнаруженное недавно (1,2) резкое возрастание магнитного рассеяния
ейтронов ферромагнетиками при температурах, близких к температуре
юри T_0, было качественно объяснено (3,4) наличием критических флук-
аций магнитного момента $\vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r})$ вблизи T_0. С этой точки зрения рас-
атриваемый эффект аналогичен аномальному рассеянию рентгеновых
чей вблизи точки упорядочения (5,6). Термодинамическую теорию ано-
льного магнитного рассеяния проще всего построить, рассматривая рас-
еделение вероятностей компонент Фурье от $\vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r})$ и временное изменение
их компонент.

1. Общее выражение для поперечника магнитного рассеяния неполяри-
ванных монохроматических нейтронов $d^2\sigma/dE\,d\Omega$, рассчитанного на еди-
цу телесного угла и единицу энергии, в борновском приближении можно
лучить на основе расчета (7). Проводя рассмотрение, аналогичное при-
ненному в (8) при расчете рассеяния на колебаниях решетки, получим для
нокристалла:

$$\frac{d^2\sigma}{dE\,d\Omega} = \frac{CV^2}{2\pi\hbar}\,\frac{k_2}{k_1}\sum_{i,\,j=1}^{3}\left(\delta_{ij} - \frac{q_iq_j}{q^2}\right)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\mathfrak{M}_{i\mathbf{q}}(0)\,\mathfrak{M}^*_{j\mathbf{q}}(t)\,e^{i\omega t}\,dt. \tag{1}$$

десь $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ — волновые векторы падающей и рассеянной волн; $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$;
и j нумеруют декартовы координаты; δ_{ij} — δ-символ; $C = 2\pi e^2\gamma^2/c^2\hbar^2$;
$= 1{,}91$; $\omega = \Delta E/\hbar$, где ΔE — уменьшение энергии нейтрона при рассея-
и; V — объем кристалла; $\mathfrak{M}_{j\mathbf{q}}(t) = V^{-1}\int\limits_V \mathfrak{M}_j(\mathbf{r}, t)\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})\,d\tau$ — компонента
рье в момент времени t.

$\vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r})$ можно представить в виде произведения вектора намагничения
$(\mathbf{r})$ и периодической функции $\Psi(\mathbf{r})$, интеграл от которой по единице
ьема равен единице. Намагничение можно разбить на его среднее зна-
ние $\overline{\mathbf{M}}$ и возникающее вследствие флуктуаций переменное слагаемое
$\mathbf{M}(\mathbf{r})$. Распределение магнитного момента $\overline{\mathbf{M}}\psi(\mathbf{r})$ дает резкие линии (или
гна) на нейтронограмме, которые здесь не будут рассматриваться.
уктуации намагничения приводят к появлению диффузного фона. Здесь
аничимся исследованием фона вблизи максимумов на нейтронограмме,
ответствующих различным векторам обратной решетки $\mathbf{K}_n$ либо малым
лам рассеяния, так как именно в этих случаях должно наблюдаться
омальное рассеяние и вместе с тем возможно феноменологическое рас-
отрение. При этом $\mathfrak{M}_{j\mathbf{q}}(t) = M_{j\mathbf{q}_n}(t)\,f_n$, где $\mathbf{q}_n = \mathbf{q} + 2\pi\mathbf{K}_n$, q_n мало, а
— фактор рассеяния, соответствующий рассматриваемому максимуму
и рассеянии на малые углы $\mathbf{K}_0 = 0$, $f_n = 1$). Вблизи T_0 времена рела-

ксации становятся чрезвычайно большими (ср. (^{9})). Вместе с тем энергия $\hbar\omega_л$, соответствующая ларморовской прецессии флуктуации намагничения вокруг магнитного поля $\mathbf{H}$, не превышает 10^{-5} эв. Поэтому, за исключением случая очень малых углов $< \omega_л m/\hbar k_1^2 \sim 10^{-3}$, а также малых угловых отклонений векторов $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ и $-2\pi\mathbf{K}_n$ ($< \omega_л m/2\pi\hbar K_n k_1$), можно не учитывать изменения q_n, связанного с изменением энергии при рассеянии. Вследствие этого можно провести интегрирование выражения (1) по энергии, считая лишь ω зависящим от E:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = CV^2 \,|\, f_n |^2 \sum_{i,\, j=1}^{3} \left(\delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2}\right) \overline{M_{i\mathbf{q}_n} M^{*}_{j\mathbf{q}_n}}. \tag{2}$$

Здесь при усреднении M_i и M_j берутся в одинаковый момент времени.

2. $\overline{M_{i\mathbf{q}_n} M^{*}_{j\mathbf{q}_n}}$ вычисляются с помощью термодинамической теории флуктуаций. При этом следует принять во внимание, что $\partial^2\varphi/\partial M_i \partial M_j = \chi^{-1}_{ij}$, где $\varphi = \Phi/V$ — термодинамический потенциал единицы объема, а χ^{-1}_{ij} — тензор, обратный тензору магнитной восприимчивости χ_{ij}, и учесть связанное с неоднородностями $\Delta\mathbf{M}(\mathbf{r})$ слагаемое $\alpha_{ijkl} \dfrac{\partial M_i}{\partial x_k} \dfrac{\partial M_j}{\partial x_l}$ в разложении φ. Подставляя найденное значение $\overline{M_{i\mathbf{q}_n} M^{*}_{i\mathbf{q}_n}}$ в (2), получим

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = CV \,|\, f_n |^2 \, kT \, (\chi^{-1} + \alpha_{kl} q_{nk} q_{nl})^{-1}_{ij}, \qquad (3$$

где -1 представляет собой знак обратной матрицы и по дважды повторяющимся индексам проводится суммирование. В частности, при достаточно малых q_n последний множитель в (3) равен χ_{ij}. Если учитыват изменение лишь обменной части энергии, связанное с неоднородностям $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, то для кубических кристаллов $\alpha_{ijkl} q_{nk} q_{nl}$ можно заменить на $\alpha\delta_{ij} q_n^2$, где $\alpha \sim \chi_\infty^{-1} a_0^2$ (a_0 — постоянная решетки, χ_∞ — магнитная восприимчивост при $T \to \infty$).

Формула (3) позволяет определять аномальное магнитное рассеяние одн доменными монокристаллами произвольной структуры при произвольном $\mathbf{H}$. В частности, для кубических кристаллов, в которых равновесное намагничение $\overline{\mathbf{M}}$ и $\mathbf{H}$ параллельны оси [001] (оси OZ),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = CV \,|\, f_n |^2 \, kT \left(\frac{1 + \theta_z^2}{\chi_\perp^{-1} + \alpha q_n^2} - \frac{1 - \theta_z^2}{\chi_\parallel^{-1} + \alpha q_n^2}\right), \qquad ($$

где θ_z — косинус угла между $\mathbf{q}$ и осью OZ, $\chi_\parallel = \chi_{zz}$ и $\chi_\perp = \chi_{xx} = \chi_{y}$ При $T > T_0$ в отсутствие поля $\chi_\parallel = \chi_\perp = \chi$ и $d\sigma/d\Omega = 2CV \,|\, f_n |^2 \, kT \, (\chi^{-1} + \alpha q_n^2)^{-1}$.

Поскольку при $T = T_0$ и $H = 0$ χ^{-1}_{ij} обращаются в нуль, из пол ченных формул следует, что вблизи T_0 при малых q_n, т. е. при маль углах рассеяния φ или вблизи точек на нейтронограмме, соответствующи лауэвскому отражению, должно наблюдаться резко зависящее от T чре вычайно интенсивное диффузное рассеяние, максимумы которого лежа при $\mathbf{q}_n = 0$. Так как при малых φ $q_n^2 = q_0^2 = (4\pi/\lambda)^2 \sin^2(\varphi/2)$, то в эт случае должна наблюдаться также резкая зависимость $d\sigma/d\Omega$ от φ и длин волны λ. Записывая для кубических кристаллов φ в виде $\varphi = {}^1/_2 f(M^2) + {}^1/_2 K (M_x^2 M_y^2 + M_x^2 M_z^2 + M_y^2 M_z^2) - \mathbf{MH}$, где K характеризует магнитну анизотропию, найдем, что $\chi^{-1}_{ij} = f'\delta_{ij} + 2f''\, \overline{M}_i \overline{M}_j + K(M^2 - 3\overline{M}_i^2)\, \delta_{ij} + 2K M_i M_j$. Учитывая, что $\partial\varphi/\partial M_i = 0$, получим для рассматриваемо имера при $T > T_0$ и $H \neq 0$ $\chi_{\parallel}^{-1} = f' + 2f''\overline{M}^2 = \chi^{-1}(1 + 3f''\chi^3 H^2)$; $^{1} = f' + KM^2 = \chi^{-1}[1 + (f'' + K)\chi^3 H^2]$. Поэтому при достаточно малых $- T_0$ (велико χ) и при больших H поле может заметно уменьшить $/d\Omega$. При этом $d\sigma/d\Omega$ будет зависеть не только от величины, но и от правления $\mathbf{q}_n \cdot \chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ особенно резко различаются в случае, когда $< T_0$ и $H = 0$ (при этом $f' = 0$ и $K \ll f''$). Если предположить, что личие доменной структуры не влияет на вероятности флуктуаций ΔM, не принимать во внимание рассеяние на границах доменов, то можно йти $d\sigma/d\Omega$, учитывая, что в доменах $\overline{\mathbf{M}}$ располагается с одинаковой роятностью в любом из шести направлений, параллельных ребрам куби- ских ячеек. Проведя усреднение, найдем, что $d\sigma/d\Omega$ в этом случае жет быть определено по формуле для $T > T_0$, $H = 0$, если заменить ней $(\chi^{-1} + \alpha q_n^2)^{-1}$ на ${}^2/_3\,(\chi_{\perp}^{-1} + \alpha q_n^2)^{-1} + {}^1/_3\,(\chi_{\parallel}^{-1} + \alpha q_n^2)^{-1}$.

Таким образом, при данном $\mathbf{q}_n$ $d\sigma/d\Omega$ убывает от максимального зна- ния при $T = T_0$ пропорционально χ^{-1} при $T > T_0$ и пропорционально $(2\chi_{\perp}^{-1} + \chi_{\parallel}^{-1})$ при $T < T_0$.

3. В случае твердых растворов, вследствие того, что флуктуации $\Delta\mathbf{M}$ флуктуации концентрации c, вообще говоря, не являются статистически зависимыми (ср. (6)), в (4) величины $\partial^2\varphi/\partial M_i^2 = \chi_{ii}^{-1}$ следует заменить на $\frac{\varphi}{{}^2_i} - \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial M_i \partial c}\right)^2 \Big/ \frac{\partial^2\varphi}{\partial c^2}$. Вблизи T_0 $\frac{\partial^2\varphi}{\partial M_z \partial c} = \chi_{\parallel}^{-1}\frac{\partial\overline{M}}{\partial T}\frac{dT_0}{dc}$; $\frac{\partial^2\varphi}{\partial M_x \partial c} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial M_y \partial c} = 0$ $\frac{\partial^2\varphi}{\partial c^2} = N\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial c} - \frac{\partial\mu_B}{\partial c}\right)$, где N — число атомов в единице объема; μ_A и μ_B— мические потенциалы атомов A и B (для слабых растворов $\partial^2\varphi/\partial c^2 =$ $NkTc^{-1}$). Поэтому в случае твердых растворов в (4) следует заменить ^{1} на $\chi_{\perp}^{-1} - \chi_{\parallel}^{-2}\left(\frac{\partial\overline{M}}{\partial T}\right)^2\left(\frac{dT_0}{dc}\right)^2 N^{-1}\left(\frac{\partial\mu_A}{dc} - \frac{\partial\mu_B}{\partial c}\right)^{-1}$ (и заменить $|f_n|^2$ на $|\overline{f}_n|^2$), приводит к возрастанию интенсивности магнитного рассеяния (при тех $\chi_{\parallel}, \chi_{\perp}$, α и $\overline{f}_n \approx f_n$) по сравнению с однокомпонентным кристаллом. и $T > T_0$ и $H = 0$ можно по-прежнему пользоваться формулой (4).

4. В случае $T > T_0$, $H = \overline{M} = 0$ ларморовская прецессия величины не имеет места, и релаксацию различных компонент вектора $\mathbf{M}_{\vec{\varkappa}}$ жно рассматривать отдельно. Это дает возможность просто найти рас- еделение рассеянных нейтронов по энергиям. Вблизи T_0 в этом случае $^{i} = -\gamma_1 \frac{\partial^2\varphi}{\partial M_i^2}(M_i - \overline{M}_i) + \gamma_2 \frac{\partial^2\varphi}{\partial M_i^2}\nabla^2 M_i$, где кинетические коэффициенты и γ_2 можно считать не зависящими от T (ср. (9)). Как следует из рии зависящих от времени термодинамических флуктуаций ((10), § 17), и $dM_{i\vec{\varkappa}}/dt = -hM_{\vec{\varkappa}}$, то $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \overline{M_{i\vec{\varkappa}}(0)\, M_{i\vec{\varkappa}}^{*}(t)} \exp(i\omega t)\, dt = \frac{2h}{\omega^2 + h^2}\overline{|M_{i\vec{\varkappa}}|^2}$.

Подставляя это соотношение и выражение для $\overline{M_{i\vec{\varkappa}} M_{j\vec{\varkappa}}^{*}}$ в (1), найдем, для кубических кристаллов при $T > T_0$, $H = 0$

$$\frac{d^2\sigma}{dE\, d\Omega} = \frac{2C}{\pi\hbar} V |f_n|^2 \frac{k_2}{k_1} kT \frac{1}{\chi^{-1} + \alpha q_n^2} \frac{\chi^{-1}(\gamma_1 + \gamma_2 q_n^2)}{\chi^{-2}(\gamma_1 + \gamma_2 q_n^2)^2 + \omega^2}. \tag{5}$$

Из (5) следует, что вблизи T_0 среднее изменение энергии нейтронов рассеянии очень мало и (так как $\gamma_1 a_0^2/\gamma_2$ мало) существенно зависит угла рассеяния. Отметим, что при наличии поля из-за ларморовского щения флуктуации $\Delta\mathbf{M}$ в распределении рассеянных нейтронов по энер- м появится резкий резонансный максимум, соответствующий передаче энергии $\hbar\omega_л$. Значительно большее изменение энергии ($\sim 10^{-2}$ эв) можно ожидать при рассеянии медленных нейтронов ферримагнетиками вследствие взаимодействия с оптической ветвью ферромагнонов.

5. Таким же образом может быть рассмотрено рассеяние нейтронов вблизи точки Кюри антиферромагнетика. В этом случае при $T < T_0$ спонтанно возникает периодическое распределение магнитных моментов (с симметрией, отличной от симметрии решетки), которое в среднем дает магнитный момент, равный нулю. Для простоты предположим, что это распределение может быть охарактеризовано одним макроскопическим векторным параметром $\vec{\lambda}$, исчезающим при $T \geqslant T_0$. Аномально большие флуктуации $\vec{\lambda}$ около точки Кюри приводят к чрезвычайно интенсивному рассеянию нейтронов вблизи «сверхструктурных» линий (или пятен), для которых векторы $\mathbf{K}_n$ соответствуют более низкой, чем симметрия решетки, симметрии $\overrightarrow{\mathfrak{M}}(\mathbf{r})$. Интенсивность такого рассеяния определяется формулами (3) и (4), если произвести в них замену $|f_n|^2$ на некоторую постоянную $|\varphi_n|^2$, а χ_{ij}^{-1} на $\partial^2\varphi / \partial\lambda_i\partial\lambda_j$ ($\partial^2\varphi / \partial\lambda_i\partial\lambda_j = 0$ при $T = T_0$). Интенсивность «сверхструктурных» линий в этом случае пропорциональна $\overline{\lambda}^2$. При включении магнитного поля в кубическом кристалле вдоль оси типа [100 (вдоль оси OX) $\vec{\lambda}$ устанавливается перпендикулярно полю (вдоль оси OZ) В отличие от ферромагнетика, в антиферромагнетике в присутствии поля сохраняется фазовый переход второго рода. Так как при $T < T_0$ флуктуации $\vec{\lambda}$ и $\mathbf{M}$ не являются статистически независимыми, то в выражениях для $\overline{|\lambda_{z\vec{\varkappa}}|^2}$ и для $d\sigma/d\Omega$ при $H \neq 0$ надо заменить $\partial^2\varphi/\partial\lambda_z^2$ на $\frac{\partial^2\varphi}{\partial\lambda_z^2} - \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial\lambda_z\partial M}\right)^2 \Big/ \frac{\partial^2\varphi}{\partial M^2} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial\lambda_z^2} - \chi^{-1}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial\lambda_z^2}\right)^2\left(\frac{\partial\overline{\lambda}}{\partial T}\right)^2\left(\frac{dT_0}{dH}\right)^2$. При $H \neq 0$ изменятс также $\partial^2\varphi/\partial\lambda_i^2$; при этом $\partial^2\varphi/\partial\lambda_x^2 \neq \partial^2\varphi/\partial\lambda_y^2$, что изменит угловое распределение рассеяния.

6. Вследствие магнитострикции флуктуации M^2 (или λ^2) вызываю флуктуации плотности ρ и, помимо магнитного рассеяния, приводят такж к дополнительному ядерному рассеянию. Для оценки этого эффекта предположим, что связь между $\Delta\rho$ и ΔM^2 такова же, как и связь межд соответствующими макроскопическими величинами, и не будем учитыват флуктуаций ближнего магнитного порядка. Тогда компонента Фурье флуктуации ρ равна $\rho_\mathbf{q} = \rho\left(\frac{\partial\overline{M}^2}{\partial T}\right)^{-1}\delta\beta\,(\Delta M^2)_\mathbf{q}$, где $\delta\beta$ — резкое изменение коэффициента объемного расширения при $T < T_0$ вблизи T_0. Легко показат что изменение ядерного рассеяния нейтронов, связанное с флуктуациям ρ при малых углах рассеяния, равно

$$\Delta\frac{d\sigma_я}{d\Omega}\frac{m^2V}{\pi^2\hbar^4}N^2\,|\overline{A}|^2\,kT\overline{M}^2\left(\frac{\partial\overline{M}^2}{\partial T}\right)^{-2}(\chi_\parallel^{-1} + \alpha q_n^2)^{-1}\,(\delta\beta)^2,$$

где m — масса нейтрона, $\overline{A}$ — средний по изотопам ядерный фактор ра сеяния. Обычно это рассеяние меньше, чем рассеяние на тепловых кол баниях.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

Поступило
27 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Palevsky, D. J. Hughes, Phys. Rev., **92**, 202 (1953). [2] A. W. Reynold T. Riste, Phys. Rev., **95**, 1161 (1954). [3] L. Van Hove, Phys. Rev., **93**, 268 (195
[4] В. Л. Гинзбург, ДАН, **105**, 240 (1955). [5] Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **7**, 1232 (193
[6] М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ, **31**, 625 (1956). [7] O. Halpern, M. H. Johnso Phys. Rev., **55**, 898 (1939). [8] А. И. Ахиезер, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ, **17**, 769 (1947). [9] Л. Д. Ландау, И. М. Халатников, ДАН, **96**, 469 (195
[10] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 1951.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

А. Д. ЛАПИН

ССЕЯНИЕ ЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕРЕГУЛЯРНЫХ ВОЛНОВОДАХ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 11 VII 1957)

1. До сих пор задача о рассеянии звука на малых нерегулярностях
олноводе решалась лишь в первом приближении метода малых возму-
ий (¹). В настоящей работе дается обобщение решения задачи и на те
чаи, когда рассеянное поле не мало по сравнению с падающим. Ниже
сматривается случай малых флуктуаций параметров среды, заполняющей
новод, а также случай шероховатости стенок волновода.

Выберем прямоугольное сечение волновода и ограничимся для простоты
ской задачей; решение трехмерной задачи производится совершенно
логичным способом. Будем считать, что левый полуволновод ($x<0$)
содержит нерегулярностей и что волна падает из него на правый полу-
новод ($x>0$), содержащий нерегулярности. В качестве падающей вол-
возьмем нормальную волну номера m

$$\varphi_0(x, z) = e^{ik_{mx}x}\cos k_{mz}z. \tag{1}$$

сь и далее взяты обозначения согласно (¹). Рассеянное поле будем искать
иде суперпозиции нормальных волн вида, соответствующего волноводу
нерегулярностей.

2. Пусть показатель преломления неоднородной среды, заполняющей
новод с гладкими абсолютно жесткими стенками, флуктуирует от точки
чке вблизи среднего значения, равного единице:

$$n = 1 + \mu(x, z), \quad |\mu| \ll 1. \tag{2}$$

Для вычисления рассеянного поля в правом полуволноводе используем
од Рытова (²), несколько видоизменяя его применительно к условиям
пространения нормальных волн в волноводе. Именно, воспользуемся
ближением метода Рытова в отдельности для каждой из плоских волн,
которые можно разбить падающую нормальную волну, требуя при этом,
ы полное рассеянное поле удовлетворяло граничным условиям на стен-
волновода. В этом приближении потенциал поля в правом полуволно-
е запишется в виде

$$\varphi(x, z) = {}^1/_2\{\exp[i(\psi_0' + e^{-i\psi_0'}W')] + \exp[i(\psi_0'' + e^{-i\psi_0''}W'')]\}, \tag{3}$$

$$\psi_0' = k_{mx}x + k_{mz}z, \;\; \psi_0'' = k_{mx}x - k_{mz}z,$$

$$x, z) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{k^2}{\theta_n hk_{nx}}\Big\{e^{ik_{nx}x}\int_0^x\int_0^h \mu(X, Z)\, e^{i(k_{mx}-k_{nx})X}[e^{ik_{nz}z}\cos(k_{mz}-k_{nz})Z +$$

$$e^{-ik_{nz}z}\cos(k_{mz}+k_{nz})Z]\,dX\,dZ + e^{-ik_{nx}x}\int_x^\infty\int_0^h \mu(X, Z)\, e^{i(k_{mx}+k_{nx})X}\times$$

$$\times[e^{ik_{nz}z}\cos(k_{mz}-k_{nz})Z + e^{-ik_{nz}z}\cos(k_{mz}+k_{nz})Z]\;dX\,dZ\Big\}; \tag{4}$$

$$W''(x,z)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{k^2}{\theta_n hk_{nx}}\Big\{e^{ik_{nx}x}\int_0^x\int_0^h\mu(X,Z)\,e^{i(k_{mx}-k_{nx})X}\,[e^{ik_{nz}z}\cos(k_{mz}+k_{nz})Z+$$

$$+e^{-ik_{nz}z}\cos(k_{mz}-k_{nz})Z]\,dX\,dZ+e^{-ik_{nx}x}\int_x^{\infty}\int_0^h\mu(X,Z)\,e^{i(k_{mx}-k_{nx})X}\times$$

$$\times[e^{ik_{nz}z}\cos(k_{mz}+k_{nz})Z+e^{-ik_{nx}z}\cos(k_{mz}-k_{nz})Z]\,dX\,dZ\Big\}. \qquad \text{(5}$$

Здесь $\theta_n=1$ при $n\neq0$; $\theta_n=2$ при $n=0$.

Этот результат получен в первом приближении по μ при условии, чт

$$\frac{1}{k}|\nabla\{e^{-i\psi_0'}W'\}|\sim|\mu|; \qquad \text{(6}$$

$$\frac{1}{k}|\nabla\{e^{-i\psi_0''}W''\}|\sim|\mu|. \qquad \text{(7}$$

В случае мелкомасштабных неоднородностей условия (6) и (7) выполняю ся только для рассеянного поля, малого по сравнению с падающим. Эт ограничение отсутствует при крупномасштабных неоднородностях; в это случае в (4) и (5) можно отбросить вторые члены в фигурных скобка В остающихся бесконечных суммах основное значение имеют член номер m и близкие к нему, поэтому при достаточно большом kh условия (6) (7) будут выполнены и в том случае, когда рассеянное поле не ма по сравнению с падающим полем. В дальнейшем будут рассматривать только крупномасштабные неоднородности.

3. Представим теперь поле в волноводе после прохождения неодноро ного участка длины L суммой нормальных волн вида, соответствующего во новоду без неоднородностей. Для статистической функции μ вычислим сре ние квадраты амплитуд этих нормальных волн в случае, когда $m=0$. Об значая амплитуду нормальной волны номера n через A_n, при $x=L$ име

$$\sum_{n=0}^{\infty}B_n\cos k_{nz}z=\exp\Big\{i\Big[kL+\sum_{n=0}^{\infty}c_n\cos k_{nz}z\Big]\Big\}, \qquad \text{(}$$

где

$$B_n(L)=A_n\exp[ik_{nx}L],$$

$$c_n=\frac{2k^2}{\theta_n hk_{nx}}\exp[-i(k-k_{nx})L]\int_0^L\int_0^h\mu(X,Z)\exp[i(k-k_{nx})X]\cos k_{nz}Z\,dX\,d$$

Умножая (8) на $\cos k_{rz}z$ и интегрируя по z от 0 до h, получим

$$B_r=\frac{2}{\theta_r h}\int_0^h\exp\Big\{i\Big[kL+\sum_{n=0}^{\infty}c_n\cos k_{nz}z\Big]\Big\}\cos k_{rz}z\,dz. \qquad \text{(}$$

Перемножим выражения (9) и комплексно-сопряженное с (8) и резул тат усредним по ансамблю. При нормальном распределении величины получим

$$\sum_{n=0}^{\infty}\overline{B_r B_n^*}\cos k_{nz}z=\frac{2}{\theta_r h}\int_0^h e^{-\overline{\eta^2}/2}\cos k_{rz}z_1\,dz_1, \qquad \text{(1}$$

где

$$\eta=\sum_{n=0}^{\infty}\{c_n\cos k_{nz}z_1-c_n^*\cos k_{nz}z\}.$$

Звездочка означает комплексно-сопряженную величину, а черта — ста тическое усреднение. Дифференцирование (10) дает

$$\sum_{n=0}^{\infty} k_{nz}\overline{B_r B_n^*}\sin k_{nz}z = \frac{1}{\theta_r h}\int\limits_0^h e^{-\overline{\eta^2}/2}\frac{\partial[\overline{\eta^2}]}{\partial z}\cos k_{rz}z_1\,dz_1. \tag{11}$$

Умножая (10) на $\cos k_{pz} z$, а (11) на $\sin k_{qz} z$ и интегрируя по z от 0 о h, получим, соответственно:

$$\overline{B_r B_p^*} = \frac{4}{\theta_r\theta_p h^2}\int\limits_0^h\int\limits_0^h e^{-\overline{\eta^2}/2}\cos k_{rz}z_1\cos k_{pz}z\,dz\,dz_1; \tag{12}$$

$$k_{qz}\overline{B_r B_q^*} = \frac{2}{\theta_r h^2}\int\limits_0^h\int\limits_0^h e^{-\overline{\eta^2}/2}\frac{\partial[\overline{\eta^2}]}{\partial z}\cos k_{rz}z_1\sin k_{qz}z\,dz\,dz_1. \tag{13}$$

Подставляя в (13) значение $\overline{\eta^2}$ и используя (12), найдем бесконечную истему однородных алгебраических уравнений для величин $\overline{A_n A_l^*}$. Решая ту систему, можно найти величины $\overline{A_n A_l^*}$ с точностью до произвольного остоянного множителя, определяемого из закона сохранения потока энер-ии в волноводе.

Средние квадраты амплитуд $\overline{A_n A_n^*}$ можно приближенно получить, не ешая всей системы уравнений. Действительно, полагая в системе $r = q$ отбрасывая малые члены, получим

$$k_{rz}\overline{A_r A_r^*} = -\frac{1}{4}\sum_{n=0}^{\infty} k_{nz}\overline{c_n c_n^*}\,[\overline{A_{n+r}A_{n+r}^*} - \overline{A_{|n-r|}A_{|n-r|}^*}\,\theta_{|n-r|}^2]. \tag{14}$$

Здесь r принимает любые целые значения от 1 до ∞. Решая систему равнений (14) (например, методом последовательных приближений) и используя соотношение, выражающее акон сохранения потока энергии, айдем величины $\overline{A_n A_n^*}$.

На рис. 1 даны рассчитанные указанным способом графики интенсивностей рассеянных нормальных волн ервых номеров в функции приведенной длины неоднородного участка $= \sigma^2 kL$ (сплошные линии). Расчет роизведен при $m = 0$, $\tau_0 = h$ и $kh = 20{,}5\,\pi$ *. Для сравнения пунктиром анесены интенсивности, полученные етодом малых возмущений (первое риближение **).

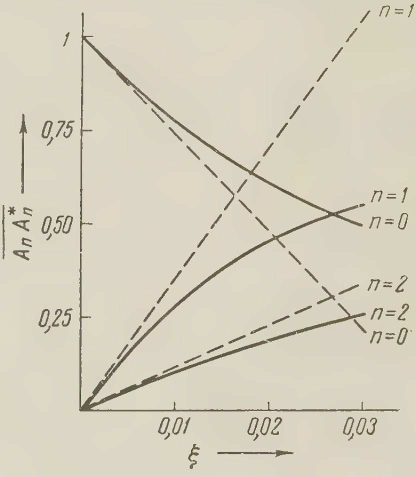


Рис. 1

4. Пусть уравнение верхней поверхности в волноводе с абсолютно есткими стенками имеет вид

$$z = h + \zeta(x), \tag{15}$$

ричем $|k\zeta| \ll 1$, $|d\zeta/dx| \ll 1$.

Решение ищем в виде суммы двух полей, которые удовлетворяют одноодному волновому уравнению и при стремлении к нулю шероховатостей переходят в соответственные плоские волны, образующие (1). В первом приближении метода Рытова потенциал поля запишется в виде (3), где

---

* Нецелое число π взято для того, чтобы исключить поперечный резонанс.

** Интенсивность нулевой нормальной волны получена при помощи нормировки согласно закону сохранения потока энергии.

$$W'(x, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+m+1/2}}{\theta_n h k_{nx}} e^{ik_{nx}x} \int_0^x \left\{ \left[k_{mx} \frac{d\zeta(X)}{dX} - ik_{mz}^2 \zeta(X) \right] \cos k_{nz} z + \right.$$

$$\left. + k_{nz} k_{mz} \zeta(X) \sin k_{nz} z \right\} e^{i(k_{mx}-k_{nx})X} dX; \tag{16}$$

$$W''(x, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+m+1/2}}{\theta_n h k_{nx}} e^{ik_{nx}x} \int_0^x \left\{ \left[k_{mx} \frac{d\zeta(X)}{dX} - ik_{mz}^2 \zeta(X) \right] \cos k_{nz} z - \right.$$

$$\left. - k_{nz} k_{mz} \zeta(X) \sin k_{nz} z \right\} e^{i(k_{mx}-k_{nx})X} dX. \tag{17}$$

Этот результат получен при условии, что

$$\frac{1}{k} |\nabla \{e^{-i\psi_0'} W'\}| \sim k |\zeta|; \tag{18}$$

$$\frac{1}{k} |\nabla \{e^{-i\psi_0''} W''\}| \sim k |\zeta|. \tag{19}$$

Рассеянное поле можно представить суммой нормальных волн вида, соответствующего волноводу без шероховатостей. Для статистической функции ζ средние квадраты амплитуд этих нормальных волн вычисляются способом, изложенным в предыдущем параграфе.

В заключение выражаю глубокую благодарность М. А. Исаковичу за предложение темы и руководство работой, а также Ю. Л. Газаряну за обсуждение ряда вопросов.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Исакович, Акустич. журн., **3**, 1, 37 (1957). [2] С. М. Рытов, Изв. АН СССР, сер. физ., **2**, 223 (1937).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

А. А. НОМОФИЛОВ

ВОЗМОЖНЫЙ СЛУЧАЙ РАСПАДА τ'-МЕЗОНА С ВЫЛЕТОМ ЭЛЕКТРОННО-ПОЗИТРОННОЙ ПАРЫ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 6 VI 1957)

При просмотре эмульсионной стопки, облученной в стратосфере, был
йден (Л. У. Банник) случай распада тяжелого мезона (рис. 1, *1*) с обра-
ванием π^+-мезона *2* и электронно-позитронной пары *5*, *6*.

Тяжелый мезон образовался в звезде $3+0n$ с малым видимым выде-
ием энергии. Оба следа родительской звезды принадлежат стабильным
стицам. Пройдя 17 мм, тяжелый мезон оста-
вился внутри эмульсии. Масса частицы *1*, опре-
ленная по плотности длины разрывов и оста-
чному пробегу, $m_1 = (860 \pm 50)\, m_e$.

След *2* в точке C * останавливается и дает
чало крутому следу *3* с длиной $\sim 540\,\mu$. Для
го чтобы проверить, что в точке C происхо-
т распад π-мезона, а не рассеяние μ-мезона,
ли проведены измерения плотности разрывов
следе *2* и следах калибровочных π-мезонов.
з конца следа *3* выходит след релятивистской
стицы *4*.

Следы *5* и *6* оба имеют ионизацию, соответ-
вующую плато. Угол между ними $\sim 1 \div 2°$.
ед *5*, пройдя $\sim 250\,\mu$, исчезает внутри эмуль-
онного слоя. Измерения многократного рассея-
я на следе *6*, выполненные на длине ~ 6 мм,
ивели к значению $p\beta = (66 \pm 10)$ Мэв$/c$.

Данные по геометрии случая и результаты
мерений, проведенных на отдельных следах,
едены в табл. 1.

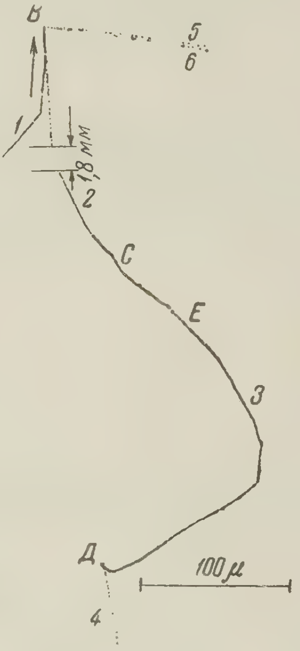


Рис. 1

Случай, по-видимому, является распадом
мезона $\tau' \to \pi^+ + \pi^0 + \pi^0$ с последующим рас-
дом $\pi^0 \to \gamma + e^+ + e^-$. К настоящему времени
йдено несколько случаев распадов K_{π_2}- и K_{μ_3}-
езонов ($^{1-5}$) и один распад τ^0-мезона (^{6}) с об-
зованием электронно-позитронных пар.

Известно (^{7}), что примерно в одном из 80 случаев π^0-мезон вместо обычного
спада $\pi^0 \to \gamma + \gamma$ распадается по альтернативной схеме $\pi^0 \to \gamma + e^+ + e^-$.
До сих пор найдено около 100 случаев распада τ'-мезонов (^{3}). Таким
разом, обнаружение случая распада τ'-мезона с вылетом электронно-по-
тронной пары не следует считать неожиданным.

---

* Кажущееся понижение ионизации в точке E связано с переходом следа из одной
астинки в другую.

Таблица 1

№ следа	Остаточный пробег	Угол погружения в необработан. эмульсии	Вид измерения, проведен. на следе	Результаты измерений	Идентификация частицы
1	17 000 μ	15÷20°	Плотность длины разрывов	$m = (860 \pm 50)\, m_e$	τ'-мезон
2	1 930 μ	25÷30°	Плотность разрывов	—	π^+
3	540 μ	60°	—	—	μ^+
4	—	—	—	—	e^+
5	Аннигилирует через 250 μ	Плоский	—	—	e^+
6	>6 мм	Плоский	Многократное рассеяние	$p\beta = (66 \pm 10)$ Мэв/c	e^-
			Счет зерен	$g = 22{,}5 \pm 1{,}2$ з/100μ	

В заключение автор выражает благодарность М. И. Подгорецкому за обсуждение работы и Н. В. Кирсановой и З. П. Головиной, проведшим основные измерения.

Замечание. После того как настоящая заметка была написана, мы смогли ознакомиться с препринтом Levi — Setti и Slater'а, в котором описан случай, аналогичный найденному нами.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступило
1 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Yekutieli, M. F. Kaplon, T. F. Hoang, Phys. Rev., **101**, 506 (1956). [2] T. F. Hoang, M. F. Kaplon, G. Yekutieli, Phys. Rev., **101**, 1834 (1956). [3] L. Leprince-Rinquet, Proc. 6-th Rochester Conference, 1956. [4] G. S. Shrikantia, Nuovo Cim., 12, 807 (1954). [5] A. L. Hodson et al., Phys. Rev., **96**, 1089 (1954). [6] W. A. Cooper et al., Nuovo Cim., **4**, 1433 (1956). [7] R. H. Dalitz, Proc. Phys. Soc., A **64**, 667 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

А. ПАВЛИКОВСКИЙ и В. ЩУРУВНА

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ ЗУБАРЕВА К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

(*Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 VIII 1957*)

Как известно, задача об исследовании физических свойств динамиче- их систем из большого числа взаимодействующих частиц очень сложна. 1953 г. Д. Н. Зубарев, в связи с проблемой элементарных возбужде- й в реальном ферми-газе, развил метод дополнительных переменных и именил его к вычислению энергетического спектра этих возбуждений. В настоящей заметке применяется метод дополнительных переменных вычислению статистической суммы системы N взаимодействующих стиц. Статистическая сумма Z_N — это след оператора $e^{-\beta\hat{H}}$, где $= \frac{1}{kT}$, $\hat{H}$ — гамильтониан системы.

Рассмотрим, для определенности, ферми-частицы (рассмотрение бозе- стиц вполне аналогично) в объеме V, взаимодействующие посредством ухчастичного центрального потенциала $W_{ij} = W(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$. Гамильто- ан системы представляется в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \tag{1}$$

е

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}, \quad \hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,\, j \\ i \neq j}} \hat{W}_{ij}.$$

Введем теперь дополнительные операторы* $\hat{Q}_{\mathbf{k}}$ ($|\mathbf{k}| < k_0$, $\mathbf{k} \neq 0$, $^{+}_{\mathbf{k}} = \hat{Q}_{-\mathbf{k}}$, $+$ обозначает эрмитово сопряжение). Вектор состояния системы довлетворяет дополнительным условиям

$$\hat{Q}_{\mathbf{k}} | \Psi \rangle = 0 \quad (|\mathbf{k}| < k_0). \tag{2}$$

Имеем

$$Z_N = \underset{\Psi}{\mathrm{S}} \langle \Psi | e^{-\beta\hat{H}} | \Psi \rangle = \underset{\Phi}{\mathrm{S}} \langle \Phi | e^{-\beta\hat{H}'} | \Phi \rangle, \tag{3}$$

е

$$| \Phi \rangle = U | \Psi \rangle, \quad \hat{H}' = \hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1}, \quad \hat{U}^{+} = \hat{U}^{-1}.$$

Принимаем

$$\hat{U} = \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar} \sum_{|\mathbf{k}| < k_0}{}' \hat{P}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \right\}. \tag{4}$$

---

* Используем эрмитов вариант метода Зубарева (¹).

Σ' означает суммирование по $\mathbf{k} \neq 0$; $\hat{P}_{\mathbf{k}}$ — оператор, канонически сопряженный с $\hat{Q}_{\mathbf{k}}$;

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{x}}_j}, \qquad \hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^{R} + i\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^{I}.$$

Векторы $|\Phi\rangle$ удовлетворяют условиям

$$(\hat{Q}_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{\mathbf{k}})|\Phi\rangle = 0 \quad (|\mathbf{k}| < k_0). \qquad (5$$

Гамильтониан

$$\hat{H}' = \hat{H}'_0 + \hat{H}'_{osc} + \hat{H}'_I, \qquad (6$$

где

$$\hat{H}'_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}$$

гамильтониан «свободных» фермионов;

$$\hat{H}'_{osc} = \frac{1}{2m} \sum_{|\mathbf{k}|<k_0}{}' k^2 \hat{P}_{\mathbf{k}} \hat{P}_{-\mathbf{k}} + \frac{N}{2V} \sum_{|\mathbf{k}|<k_0}{}' W_k \hat{Q}_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{-\mathbf{k}}$$

гамильтониан «свободных» осцилляторов, частоты колебаний которых

$$\omega_k = \sqrt{\frac{1}{m}\frac{N}{V} k^2 W_k}, \quad W_k = \int W(|\mathbf{x}|)\, e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}\, d^3x;$$

$\hat{H}'_I$ содержит члены взаимодействия между фермионами, между осцилляторами и между фермионами и осцилляторами (1)

Нас будет интересовать приближение, в котором членом $\hat{H}'_I$ пренебрегают *.

Для вычисления следа в формуле (3) полагаем

$$|\Phi\rangle = \mathop{S}_{x,\,Q} \langle x, Q|\Phi\rangle |x, Q\rangle, \qquad (7$$

где

$$|x, Q\rangle \equiv \prod_{m=1}^{N} |\mathbf{x}_m\rangle \prod_{|\mathbf{k}|<k_0}{}'' |Q_{\mathbf{k}}\rangle \;**$$

общий собственный вектор операторов $\hat{\mathbf{x}}_1, \ldots, \hat{\mathbf{x}}_N$ и $\hat{Q}_{\mathbf{k}}$ $(|\mathbf{k}| < k_0)$.

На основании (5)

$$(\hat{Q}_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{\mathbf{k}})|\Phi\rangle \equiv \mathop{S}_{x,\,Q} \langle x, Q|\Phi\rangle (Q_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N))|x, Q\rangle = 0, \qquad (8$$

откуда

$$\langle x, Q|\Phi\rangle (Q_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)) = 0. \qquad (9$$

---

* Обычно в методе элементарных возбуждений принимается, что это приближени хорошо для низких температур. Но при низких температурах хорошо такое приближени гамильтониана, в котором хорошо аппроксимированы низшие энергетические уровни Принимается без доказательства, что рассматриваемое приближение обладает этим свойством. Это замечание принадлежит проф. Р. С. Ингардену, за что мы выражаем ем благодарность.

** $|Q_{\mathbf{k}}\rangle = |Q_{\mathbf{k}}^R\rangle |Q_{\mathbf{k}}^I\rangle$, $\hat{Q}_{\mathbf{k}} = \hat{Q}_{\mathbf{k}}^R + i\hat{Q}_{\mathbf{k}}^I$; Π'' означает, что произведение берется п $\mathbf{k}$ $(\mathbf{k} \neq 0)$, лежащим в полусфере, так как $Q_{-\mathbf{k}}^R = Q_{\mathbf{k}}^R$, $Q_{-\mathbf{k}}^I = -Q_{-\mathbf{k}}^I$.

Поэтому произвольный вектор $|\Phi\rangle$, удовлетворяющий дополнительным словиям (5), может быть разложен по полной системе векторов типа $x, Q = \rho(x)\rangle$ и

$$\underset{\Phi}{\mathrm{S}}\langle\Phi|\ldots|\Phi\rangle = \underset{x}{\mathrm{S}}\langle x, Q = \rho(x)|\ldots|x, Q = \rho(x)\rangle. \tag{10}$$

Для статистической суммы в рассматриваемом приближении имеем

$$Z_N^0 = \int d^3x_1 \ldots d^3x_N \langle x|e^{-\beta\hat{H}'_0}|x\rangle\langle Q = \rho(x)|e^{-\beta\hat{H}'_{osc}}|Q = \rho(x)\rangle \tag{11}$$

и после вычислений получаем

$$Z_N^0 = \left(\frac{1}{N!}\right)^2 V^{-N}\sum_{\mathbf{f}_1}\ldots\sum_{\mathbf{f}_N}\exp\left\{-\beta\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{\mathbf{f}_j}\right\}\int d^3x_1\ldots d^3x_N\,\|e^{i\mathbf{f}_a\mathbf{x}_b}\|^2 \times$$

$$\times\prod_{|\mathbf{k}|<k_0}^{''}\sum_{m_{\mathbf{k}}=0}^{\infty}\sum_{l_{\mathbf{k}}=0}^{\infty}e^{-2\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}(m_{\mathbf{k}}+l_{\mathbf{k}}+1)}|\chi_{m_{\mathbf{k}}}(\rho_{\mathbf{k}}^R(x))|^2|\chi_{l_{\mathbf{k}}}(\rho_{\mathbf{k}}^I(x))|^2; \tag{12}$$

десь $\varepsilon_{\mathbf{f}} = \mathbf{f}^2/2m$; $\|e^{i\mathbf{f}_a\mathbf{x}_b}\|^2$ — квадрат модуля детерминанта $(a, b = 1, \ldots, N)$;

$$\chi_m(y) = \frac{1}{\sqrt{c}}e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{c}\right)^2}\mathscr{H}_m\left(\frac{y}{c}\right)$$

$c = \sqrt{\hbar}\sqrt[4]{\frac{1}{m}\frac{V}{N}\frac{k^2}{W_k}}$, $\mathscr{H}_m(y) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2^m m!\sqrt{\pi}}}e^{y^2}\frac{d^n}{dy^n}e^{-y^2}$ — нормированный олином Эрмита).

Формула (^{2})

$$\sum_{m=0}^{\infty}[\chi_m(y)]^2 e^{-\alpha m} = \frac{1}{\sqrt{\pi}c\sqrt{1-e^{-2\alpha}}}e^{-\frac{1}{c^2}\operatorname{tgh}\frac{\alpha}{2}y^2} \tag{13}$$

озволнение выполнить суммирования по $m_{\mathbf{k}}$ и $l_{\mathbf{k}}$ в (12). Тогда

$$Z_N^0 = \exp\left\{-\beta\sum_{|\mathbf{k}|<k_0}^{'}\hbar\omega_k\right\}\left(\frac{1}{N!}\right)^2 V^{-N}\times$$

$$\times\sum_{\mathbf{f}_1}\ldots\sum_{\mathbf{f}N}\exp\left\{-\beta\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{\mathbf{f}_j}\right\}\int d^3x_1\ldots d^3x_N\,\|e^{i\mathbf{f}_a\mathbf{x}_b}\|^2\prod_{|\mathbf{k}|<k_0}^{''}B_k e^{-A_k\rho_{\mathbf{k}}(x)\rho_{-\mathbf{k}}(x)}, \tag{14}$$

де

$$A_k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{m\frac{N}{V}\frac{W_k}{k^2}}\operatorname{tgh}\beta\hbar\omega_k, \quad B_k = \frac{1}{\hbar\Pi}\sqrt{m\frac{N}{V}\frac{W_k}{k^2}}\frac{1}{1-e^{-4\beta\hbar\omega_k}}. \tag{15}$$

Вычисление интеграла по $\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N$ сложно. Мы вычислим этот нтеграл, заменяя $\left(\frac{1}{N!}\right)^2\|e^{i\mathbf{f}_a\mathbf{x}_b}\|^2$ через единицу, что отвечает пренебрежению антисимметризацией состояний. Это даст оценку значения Z_N^0 верху *:

$$Z_N^{0\max} = \sum_{\mathbf{f}_1}\ldots\sum_{\mathbf{f}_N}\exp\left\{-\beta\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{\mathbf{f}_j}\right\}R_N, \tag{16}$$

---

* На это обратил наше внимание З. Галясевич.

где

$$R_N = \exp\left\{-\beta \sum_{|\mathbf{k}|<k_0}{}' \hbar\omega_k\right\} V^{-N} \prod_{|\mathbf{k}|<k_0}{}'' B_k \int d^3x_1 \ldots d^3x_N \prod_{|\mathbf{k}|<k_0}{}'' e^{-A_k \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}}; \quad (17)$$

это конфигурационный интеграл.

Вычислим R_N приближенно для больших N, следуя точно методу Зубарева из работы (^{3}). Нетрудно убедиться, что в этом приближении

$$R_N = \exp\left\{-\beta \sum_{|\mathbf{k}|<k_0} \hbar\omega_k\right\} \prod_{|\mathbf{k}|<k_0}{}'' B_k (A_k + 1)^{-1}. \quad (18)$$

Связь настоящего результата с классическим случаем данной проблемы будет рассмотрена в следующей работе.

Институт физики
Польской Академии наук,
Вроцлав

Поступило
15 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Н. Зубарев, Кандидатская диссертация, М., 1953; ЖЭТФ, **25**, 548 (1953); Z. Galasiewicz, Postepy fizyki, 7, 317 (1956). [2] E. C. Titchmarsh, Introduction to the Theory of the Fourier Integrals, Oxford, 1948. [3] Д. Н. Зубарев, ДАН, **95**, 757 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

Г. И. ПЛЕБАНСКИЙ

О СПИНЕ τ-МЕЗОНА

(Представлено академиком И. Е. Таммом 26 IV 1957)

§ 1. Как известно, спин 2^+— это единственное (при некоторых весьма
вдоподобных ограничениях*) значение спина, обладая которым частица
кет распадаться с сохранением четности как на два, так и на три π-мезона.
ализ экспериментальных данных по распаду τ^+-мезона, проведенный пред-
кенным Далицем (1) методом, показал, что τ-мезон этим спином обладать
может. Ввиду важности этого результата (который, однако, подвергся
нению в (2,3)) мы проанализировали распад τ-мезона в рамках допуще-
, которые, по нашему мнению, следует предпочесть методу Далица,
акже его видоизменениям, предлагаемым в работах (2,3).

§ 2. При заданном спине S и четности P τ-мезона состояние системы трех
езонов может быть охарактеризовано двумя векторами $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ момента
ичества движения, подчиняющимися условиям

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{S}, \quad (-1)^{l_1+l_2} = -P. \tag{1}$$

Вообще говоря, при распаде может реализоваться любая суперпозиция
тояний, удовлетворяющих требованиям (1). Исходя из того, что энергия
пада относительно мала (∼ 70 Мэв), Далиц предположил, что фактически
лизуется только то из этих состояний, которое характеризуется наимень-
ми возможными значениями моментов l_1 и l_2. Это предположение позво-
т рассчитать угловое и энергетическое распределения π-мезонов. Чтобы
сти гипотезу спина 2^+ для τ-мезона, Маршак(2) предложил рассматривать
извольную суперпозицию двух состояний π-мезонов, соответствующих
м минимальным значениям суммы $|\mathbf{l}_1|+|\mathbf{l}_2|$.

Чтобы устранить возникающий произвол, мы считаем наиболее правиль-
 рассматривать распад τ-мезона, исходя из разумным образом фиксиро-
ного лагранжиана распадного взаимодействия. Оказывается, что в слу-
 спина 2^+ вид этого лагранжиана определяется однозначно, если потре-
ать, чтобы он, будучи релятивистски и градиентно инвариантным, не
ержал в себе вторых и более высоких производных от волновых функций
 π-мезонов. Расчет производится по теории возмущений, применимость
рой к слабым взаимодействиям не вызывает сомнений.

Не представляет труда провести аналогичные вычисления и для спинов
 0^-. Однако в этих случаях можно построить несколько различных ла-
нжианов, не содержащих вторых производных, и мы ограничились для
дого из этих спинов рассмотрением «простейшего» лагранжиана (в том
сле, что он содержит наименьшее число производных от волновых функ-
). В случае спина 0^- (как и для спина 2^+) результаты наших расчетов
ь мало отличаются от расчетов по Далицу; в случае же спина 2^- «про-
ший» лагранжиан содержит в себе свободный параметр, значение кото-
 очень существенно влияет на результат расчетов.

---

* Во-первых, отбрасываются значения спина ⩾4; во-вторых, считается доказанной воз-
ность распада нейтральной частицы на два π^0-мезона. В противном случае для θ-мезона
ывается возможность спинов 1^-, 3^- и т. д., которые, однако, также не согласуются с рас-
м τ-мезона.

§ 3. Заряженные частицы со спином 2 являются квантами комплексного тензорного поля

$$\Phi_{\alpha\beta}(x) = \Phi_{\beta\alpha}(x), \qquad (2)$$

удовлетворяющего уравнениям (^{4})

$$(\Box - \mu^2)\,\Phi_{\alpha\beta} = 0, \quad \partial\Phi^{\alpha\beta} / \partial x^{\beta} = 0, \quad \Phi^{\alpha}_{\alpha} = 0. \qquad (3)$$

Если эти частицы четные (спин 2^+), то единственно возможным инвариантным лагранжианом, соответствующим распаду такой частицы на три заряженных π-мезона и не содержащим вторых и более высоких производных от полей, является лагранжиан

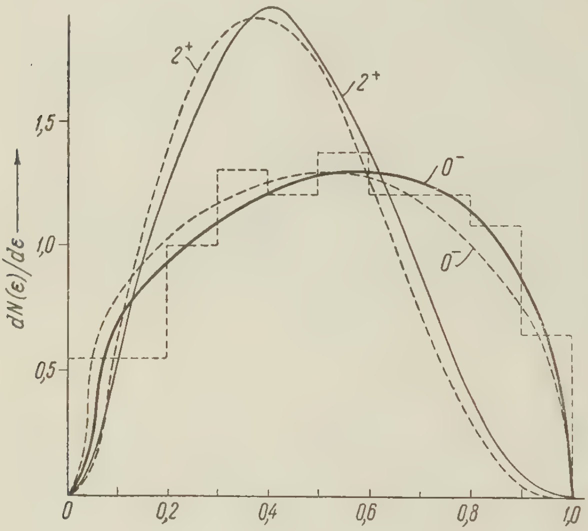


Рис. 1

$$L'(2^+) = g\,(2^+)\,\varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta}\underset{\cdot}{\varphi}^{*}_{\alpha}\underset{\cdot}{\varphi}_{\beta}\varphi^{*\lambda}\times$$
$$\times\frac{\partial}{\partial x^{\gamma}}\,\Phi_{\lambda\delta} + \text{c.c.}, \qquad (4)$$

где $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta}$ — полностью антисимметричный единичный тензор, а через $\underset{\cdot}{\varphi}_{\alpha} \equiv \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}}\varphi$ обозначены производные поля $\underset{\cdot}{\varphi}\,(x)$ заряженных псевдоскалярных π-мезонов.

В случае же спина 2^- простейший лагранжиан содержащий только две производные от полей, существенно зависит от произвольной постоянной ν:

$$L'(2^-) = g\,(2^-)\,\underset{\cdot}{\varphi}^{*}_{\alpha}\Phi^{\alpha\beta}\,[\varphi_{\beta}\underset{\cdot}{\varphi}^{*} +$$
$$+ (1-\nu)\,\overset{*}{\underset{\cdot}{\varphi}}_{\beta}\underset{\cdot}{\varphi}] + \text{c.c.} \qquad (5$$

Заметим, что τ-мезон со спином 0^- соответствует псевдоскалярному полю $\Phi(x)$ и что в этом случае простейший лагранжиан распада имеет вид

$$L'(0^-) = g\,(0^-)\,\Phi\underset{\cdot}{\varphi}^{*}\underset{\cdot}{\varphi}^{*}\underset{\cdot}{\varphi} + \text{c.c.} \qquad (6$$

Проведя обычным способом квантование поля $\Phi^{\alpha\beta}$, можем представить его в виде

$$\Phi^{\alpha\beta}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int\frac{d^3k}{\sqrt{\varepsilon_k}}\sum_{m=-2}^{2} U^{\alpha\beta}_{m}(\mathbf{k})\,\{a_{m+}(\mathbf{k})\,e^{-ikx} + \overset{*}{a}_{m-}(\mathbf{k})\,e^{ikx}\}, \qquad (7$$

где $\varepsilon_k = \sqrt{\mu^2 + k^2}$; матрицы $U^{\alpha\beta}_{m}(\mathbf{k})$ удовлетворяют условиям

$$g_{\alpha\beta}U^{\alpha\beta}_{m} = 0, \quad U^{\alpha\beta}_{m}K_{\beta} = 0, \quad U^{*\alpha\beta}_{m}\,U_{m',\,\alpha\beta} = \delta_{mm'},$$
$$i\,(U^{*\,\alpha}_{m\ 1}U_{m',\,\alpha 2} - U^{*}_{m}{}^{\alpha}_{2}U_{m',\,\alpha 1}) = {}^1/_2 m\delta_{mm'}, \qquad (8$$

а операторы $a_{m\pm}(\mathbf{k})$ подчиняются перестановочным соотношениям

$$[a_{m+}(\mathbf{k}), \quad \overset{*}{a}_{m'+}(\mathbf{k}')] = [a_{m-}(\mathbf{k}), \quad \overset{*}{a}_{m'-}(\mathbf{k}')] = \delta_{mm'}\,\delta\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}'). \qquad (9$$

Внося разложение (8) в выражения для тензора энергии и импульса для тока и для спина поля $\Phi_{\alpha\beta}$, полученные каноническим путем из лагранжиана свободного поля (^{4}, ^{5}), убеждаемся, что операторы $a_{m\pm}(\mathbf{k})$ яв

ются операторами исчезновения частиц с импульсом $\hbar\mathbf{k}$, зарядом $\pm e$
проекцией спина на ось z, равной $\hbar m$ $(-2 \leqslant m \leqslant 2)$.

В случае покоящейся частицы ($\mathbf{k} = 0$) матрицы $U_m^{\alpha\beta}(0)$ имеют только
остранственные компоненты, и можно для этих матриц проверить сле-
ющий закон суммирования по спинам:

$$S(M) = \frac{1}{5} \sum_{m=-2} |U_{mab} M_{ab}|^2 = \frac{1}{5} N_{ab} N_{ab}^*, \tag{10}$$

е M_{ab} — произвольная матрица и $N_{ab} = {}^1/_2 (M_{ab} + M_{ba}) - {}^1/_3 \delta_{ab} M_{cc}$.

§ 4. Структура каждой трехлучевой «звезды» распада, образованной
езонами, определяется заданием двух параметров. В качестве таковых
лиц выбрал энергию ω_3
мезона в системе покоя
езона и угол ϑ между
тветствующим импуль-
и $\mathbf{k}_3$ и вектором $\mathbf{q}$, на-
авленным по линии раз-
а π^+-мезонов в системе
тра инерции этих π^+-ме-
ов. Этот угол ϑ выра-
ется через энергии ω_1
$_2$ π^+-мезонов в системе
оя τ^+-мезона соотноше-
м

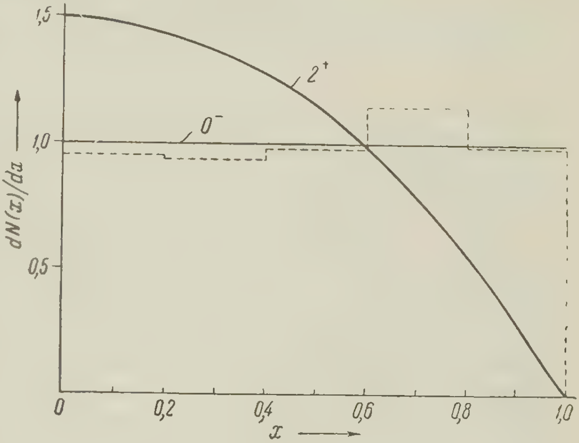


Рис. 2

$$x = \cos\vartheta = \frac{\omega_1 - \omega_2}{k_3} \times$$

$$\frac{\mu_\tau^2 - 2\mu_\pi\omega_3 + \mu_\pi^2}{\mu_\tau^2 - 2\mu_\pi\omega_3 - 3\mu_\pi^2}\Bigg)^{1/2}, \tag{11}$$

μ_τ и μ_π — соответственно массы τ- и π-мезона.

Вместо параметра ω_3 принято вводить кинетическую энергию π^--мезо-
выраженную в долях максимально возможного ее значения:

$$\varepsilon = \frac{(\omega_3 - \mu_\pi)\, 2\mu_\tau}{\mu_\tau^2 - 2\mu_\tau\mu_\pi - 2\mu_\pi^2}. \tag{12}$$

Проведя вычисление вероятности распада $\tau^+ \to \pi^+ + \pi^+ + \pi^-$ по теории
мущений, получаем следующие выражения для относительной вероят-
ти различных конфигураций «звезды» распада:

$$dW = W(\varepsilon, x)\, d\varepsilon\, dx = \left[\frac{\varepsilon(1-\varepsilon)(\varepsilon + a)}{1 - \varepsilon + b}\right]^{1/2} F(\varepsilon, x)\, d\varepsilon\, dx, \tag{13}$$

$F(\varepsilon, x)$ зависит от спина τ-мезона:

н 0^- $\quad F = 1;$

н 2^+ $\quad F = (1 - x^2)\,\varepsilon(\varepsilon - 1)^2(\varepsilon + a)\left[1 + \frac{cx^2\varepsilon(\varepsilon + a)}{1 - \varepsilon + b}\right];$

н 2^- $\quad$

$$F = \left\{\frac{1-\nu}{2}(1-\varepsilon)\, l\left(h + \frac{\varepsilon(\varepsilon + a)}{1 - \varepsilon + b} x^2\right) + \frac{1+\nu}{2}\varepsilon(\varepsilon + a)\right\}^2 + \tag{14}$$
$$+ {}^3/_4 h l^2 (\nu^2 - 1)\,\varepsilon(\varepsilon + a)(1 - \varepsilon)(1 - x^3).$$

В этих формулах введены обозначения

$$a = \frac{4\mu_\tau\mu_\pi}{\mu_\tau^2 - 2\mu_\tau\mu_\pi - 3\mu_\pi^2} = 5{,}75, \quad b = \frac{a\mu_\pi}{\mu_\tau} = 1{,}62, \tag{15}$$

$$= \frac{\mu_\pi}{a\mu_\tau} = 96{,}17, \qquad h = \frac{a\mu_\tau}{\mu_\pi} = 20{,}41, \qquad l = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{3\mu_\tau^2}{\mu_\pi^2}\right) = -9{,}20.$$

Формулы Далица для спина 2^+ получаются из (13) и (14), если в ни
положить $a = b = \infty$, $c = 0$.

Для сравнения с экспериментами удобно вычислить из (13) нормиро
ванные на единицу распределение звезд по энергиям ε и распределение и
по углам x:

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{A}\int_0^1 W(\varepsilon, x)\,dx, \quad \frac{dN(x)}{dx} = \frac{1}{A}\int_0^1 W(\varepsilon, x)\,d\varepsilon, \quad A = \int_0^1\int_0^1 d\varepsilon\, dx\, W(x, \varepsilon). \quad (16$$

На рис. 1—3 вычисленные распределения сравниваются с эксперимен
тальными; последние (ломаные пунктирные линии) заимствованы нами и
статьи Маршака ([2]). Н
рис. 1 нанесены $dN(\varepsilon)/d$
для спинов 2^+ и 0^-, приче
сплошные кривые вычис
лены по нашим формулам
а пунктирные —по Далицу
На рис. 2 нанесено тольк
по одной кривой для каж
дого из спинов 2^+ и 0
так как отличие наших кри
вых для $dN(x)/dx$ меньш
точности графика в случа
2^+ и вообще равно нулю
случае 0^-. Рис. 3 иллюс
рирует зависимость распр
делений в случае 2^-
значения параметра ν.

Для спинов 2^+ и 0^- н
ши кривые практичес
совпадают с кривыми Д
лица, так что спин 2^+ яв
не согласуется с опыто
тогда как спин 0^- хоро
с ним согласуется. В случ
же спина 2^- наши крив
очень резко зависят от св
бодного параметра ν и п
надлежащем выборе
значения ($\nu = -{}^1/_4$) прев
ходно согласуются с опытом. Эта возможность упускается при исполь
вании метода Далица, что следует иметь в виду во всех тех случа
когда «простейший» лагранжиан содержит свободный параметр.

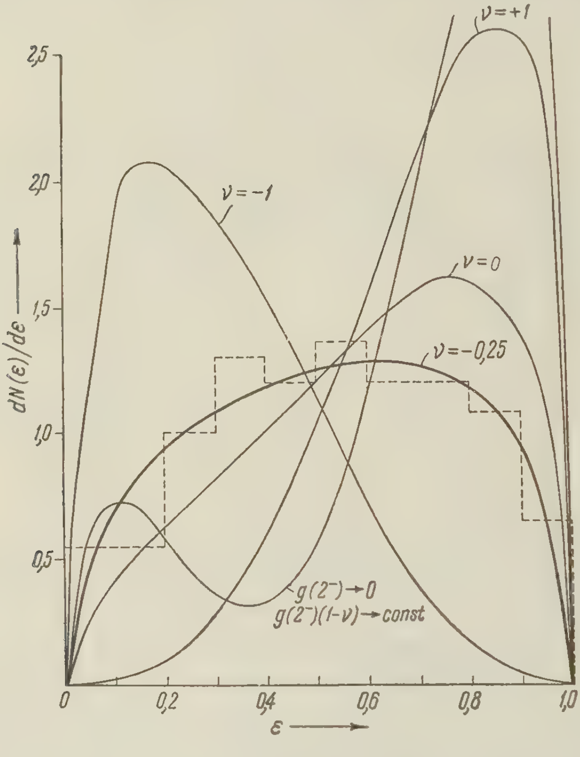


Рис. 3

Тема этой работы была предложена И. Е. Таммом, который приним
непосредственное участие в ее проведении и которому автор выраж
сердечную благодарность. Выражаем благодарность Л. В. Парийской
числовой расчет.

Физический институт
Польской Академии наук,
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Dalitz, Proc. Phys. Soc., **64**, 710 (1953); Phil. Mag., **44**, 1068 (1953); Phys. R
94, 1046 (1954); E. Fabri, Nuovo Cim., **11**, 479 (1954). [2] R. E. Marshak, Матер
конференции в Рочестере, 1956. [3] И. С. Шапиро, Э. И. Долинский, А. П. Ми
кова, ЖЭТФ, **32**, 173 (1957). [4] M. Fierz, Helv. Phys. Acta, **12**, 3 (1939). [5] M. Fi
W. Pauli, Proc. Roy. Soc., **173**, 211 (1939).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Г. Н. ФЛЁРОВ, Д. С. КЛОЧКОВ,
В. С. СКОБКИН и В. В. ТЕРЕНТЬЕВ

СПОНТАННОЕ ДЕЛЕНИЕ Th^{232} И СТАБИЛЬНОСТЬ НУКЛОНОВ

Сохранение числа нуклонов — одно из фундаментальных свойств мате-
. До сих пор не наблюдались процессы, в которых осуществлялся бы
пад нуклона на более легкие частицы. Однако нельзя полностью исклю-
ь возможность таких процессов. Из факта существования стабильных
р следует только, что время жизни нуклона очень велико.

Предпринятая Ф. Рейнисом и др. (1) попытка экспериментальной оценки
ней границы времени жизни нуклона представляет поэтому значитель-
интерес. Из анализа спектра импульсов, полученного в большом сцин-
ляторе, помещенном под землей на глубине 30 м, авторами сделано за-
чение, что время жизни связанного нуклона по отношению к распаду
более легкие частицы составляет $>10^{22}$ лет. Там же указывалось,
из данных по спонтанному делению долгоживущих ядер, в частности
^{232}, может быть независимо получена оценка времени жизни связанного
лона. При этом авторы делают предположение, что энергия, оставляе-
в ядре при распаде нуклона, достаточна, чтобы вызвать деление ядра
ольшой вероятностью. Однако ими было использовано заниженное зна-
ие периода полураспада деления Th^{232} $1{,}4\cdot10^{18}$ лет (2).

В работе (3) с помощью многослойной ионизационной камеры было
азано, что вероятность спонтанного деления Th^{232} по крайней мере
0 раз меньше указанной в работе (2).

Представляло интерес, существенно повысив чувствительность методики,
ытаться определить период полураспада для спонтанного деления
^{232}. Повышение чувствительности методики может быть достигнуто как
личением общего количества работающего вещества, так и снижением
а. Оказалось возможным обеспечить значительное уменьшение фона
использовании пропорционального счетчика как детектора осколков
ения. Существенным преимуществом пропорционального счетчика яв-
тся то, что величина импульса в нем (за счет газового усиления) значи-
ьно больше импульса в многослойной камере, вследствие чего может
ь использован усилитель с небольшим коэффициентом усиления, порядка
. При этом повышается отношение сигнала к уровню шумов и помех
входе усилителя.

Применявшиеся счетчики были изготовлены из тонкостенных алюминие-
труб длиной 200 см и диаметром 12 см с общей рабочей поверхностью
ода 8000 см^2. Торий в виде окиси ThO$_2$ с небольшой добавкой бакелито-
лака наносился на внутреннюю поверхность полуцилиндрических жело-
, которые устанавливались на катоде счетчика. Анодом служили нихро-
ые нити диаметром 50 μ, укрепленные на крышках — изоляторах из
ксигласа. Счетчики наполнялись метаном до давления 50 мм рт. ст.;
ан предварительно очищался вымораживанием в ловушке, охлаждае-
жидким азотом. Счетчики имели широкую область пропорциональности,
ффициент газового усиления составлял $\sim10^3$ при напряжении 1200 в,

характеристики счетчика существенно не менялись в течение нескольких месяцев работы.

Для повышения общего количества активно работающего вещества использовалось несколько однотипных счетчиков. Для каждого счетчика имелся каскад предварительного усиления и дискриминатор, позволяющий отсекать импульсы от α-частиц. Импульсы от осколков деления подавались затем на общий усилитель. Регистрация импульсов от осколков деления проводилась по трем каналам с различными уровнями амплитудной дискриминации. Батарейное питание обеспечивало непрерывную работу усилителя и регистрирующей схемы в течение многих сотен часов.

Особое внимание было обращено на снижение фона за счет спонтанного деления возможной примеси урана. Наличие даже $10^{-3}\%$ урана в тори могло имитировать спонтанное деление Th^{232} с периодом $\sim 10^{21}$ лет. Обычные методы определения содержания урана не применимы для таких концентраций. Нами был использован, так же как и в работе (3), активационный анализ, основанный на делении U^{235} тепловыми нейтронами. В качестве источника тепловых нейтронов использовался сурьмяно-бериллиевый источник, помещенный в парафин. Для анализа образцов применялась небольшая многослойная камера. Однако при определении концентраци урана менее $10^{-3}\%$ возникли дополнительные трудности. При облучени нейтронами образцов тория различных партий неизменно регистрировалос определенное число импульсов. Результат не менялся даже после химической очистки тория от урана. Этот факт, по всей видимости, связан с делением Th^{232} тепловыми нейтронами с сечением порядка 0,04 миллибарна которое ограничивает определение примеси естественного урана в тори концентрациями $>10^{-3}\%$.

Для дальнейшего контроля чистоты тория в него вводилось индикаторное ($10^{-3}\%$) количество U^{233}, так как сечение деления U^{233} на тепловых нейтронах велико, а период спонтанного деления мал. Было показано, что в результате очистки тория избирательной сорбцией урана на ионнообменно колонке количество U^{233}, а следовательно, и естественного урана в тори уменьшилось по крайней мере в 100 раз, т. е. до $<10^{-5}\%$.

При регистрации спонтанного деления с периодом полураспада $>10^{2}$ лет становится существенным фон, обусловленный делением тория космическими лучами. Предварительными измерениями было показано, чт эффект деления тория падал примерно в 10 раз на глубине 8 м относительно измерений на поверхности земли, в соответствии с результатам работы (3). Для еще большего снижения фона, обусловленного космическими лучами, измерения спонтанного деления в настоящей работ проводились под землей на глубине 36 м.

Дополнительную опасность могли представлять также нейтроны, образующиеся в окружающем веществе за счет, например, реакций (α, n) ил спонтанного деления содержащегося в нем урана. Для исключения фона связанного с делением урана нейтронами, счетчики окружались слоем парафина с бором толщиной 5 см.

Количество работающего вещества определялось по счету актов делени тория нейтронами от источника (Po + Be).

В результате измерений за 7000 г·час. не было зарегистрировано ни одного акта спонтанного деления. Из полученного результата следует, чт если Th^{232} и испытывает спонтанное деление, то с периодом полураспад больше 10^{21} лет. Нижняя граница периода полураспада, равная 10^{21} ле на порядок величины больше полученной в работе (3) и существенно больш значения, вычисленного по формуле Святецкого (4).

Из полученных данных следует, что время жизни связанного нуклон относительно распада на более легкие частицы составляет более $2\cdot 10$ лет, если предположить, что в результате распада нуклона ядра тория д лятся.

При помощи описанной выше методики для регистрации редких акто

ления были проведены также эксперименты по поискам трансурановых
ементов в монацитовых минералах. С этой целью исследовались монациты
зличных месторождений с возрастом выше 10^9 лет. Предварительно мо-
циты очищались от урана химическим методом. Для содержания Pu^{244},
риод полураспада которого для спонтанного деления составляет
$\cdot 10^{10}$ лет (5), получено значение $< 10^{-10}\%$.

В заключение авторы выражают благодарность дирекции НИФИ-2 МГУ
предоставленную возможность проведения измерений.

Поступило
4 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Reines, C. L. Cowan, M. Goldhaber, Phys. Rev., 96, 1157 (1956).
. Segre, Phys. Rev., 86, 26 (1952). [3] А. В. Подгурская, В. И. Калашни-
ва, Г. А. Столяров, Е. Д. Воробьев, Г. Н. Флёров, ЖЭТФ, 28, 503
55). [4] W. J. Swiatecki, Phys. Rev., 100, 936 (1955). [5] P. R. Fields, J. E. Gi-
ller et al., Phys. Rev., 100, 172 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИКА

Э. В. ФРИСМАН

НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОРИЕНТАЦИИ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 8 VII 1957)

Изучение динамического двойного лучепреломления в растворах полимера показало, что ряд экспериментальных данных ($^{1-5}$) нельзя объяснить, если разность главных поляризуемостей макромолекулы $\gamma_1 - \gamma_2$ характеризовать лишь собственной анизотропией (^{6}). Оптическое поведение раствора описывается значительно лучше, если макромолекулу в растворе представлять в виде эллипсоидальной частицы, насыщенной растворителем, и приписать ей показатель преломления, отличный от показателя преломления полимера (^{1}). Исходя из таких представлений, было получено выражение для $\gamma_1 - \gamma_2$ (^{7},^{5}), которое содержит два члена и объединяет выводы статистической теории (^{6},^{8}) и законы коллоидной оптики (^{9},^{10}). Член, определяемый собственной анизотропией, может быть положительным и отрицательным, член же, определяемый асимметрией макромолекулярного эллипсоида, всегда положительный и роль его возрастает с ростом молекулярного веса и разности между показателями преломления полимера и растворителя. Отметим, что при деформации макромолекулы в поле градиента скорости g собственная анизотропия возрастает быстрее, чем анизотропия формы (^{4},^{5}). Таким образом, величина двойного лучепреломления Δn, пропорциональная разности главных поляризуемостей макромолекулы, тоже содержит два члена, один из которых Δn_i представляет двойное лучепреломление, обусловленное собственной анизотропией, второй, Δn_f — двойное лучепреломление формы.

Роль двойного лучепреломления формы особенно отчетливо проявляется в случае отрицательной собственной анизотропии макромолекулы. В этом случае для одной и той же системы полимер — растворитель можно получить различный знак двойного лучепреломления для разных молекулярных весов, для одного молекулярного веса при разных градиентах скорости и даже для разных концентраций раствора. Такие результаты были получены для растворов фракций полистирола в диоксане (^{4},^{5}). Все эти результаты объясняются различной ролью $-\Delta n_f$ и $+\Delta n_f$ в разных случаях (^{7},^{5},^{11},^{12}).

Особенно интересна излагаемая в настоящей работе необычная зависимость угла ориентации α от градиента скорости g, полученная для указанной системы полимер — растворитель.

Величина и ориентация двойного лучепреломления растворов фракции полистирола ($M = 3{,}4 \cdot 10^6$) в диоксане изучались в приборе с внешним ротором, рабочая длина которого $l = 10$ см и зазор $\Delta r = 0{,}005$ см. Примененная нами оптическая установка описана ранее (^{2},^{13}). Компенсатором служила слюдяная пластинка $0{,}024\ \lambda$ ($\lambda = 5461$ Å).

На рис. 1 представлена зависимость Δn от g для разных концентраций C раствора. В области малых концентраций и градиентов скорости Δn положительно и возрастает с ростом C. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению положительного двойного лучепреломления и перемене его знака. В области больших градиентов скорости положительное

йное лучепреломление меняет знак, причем это изменение происходит
тем большем g, чем меньше концентрация раствора.

Как указывалось, изменение знака Δn с ростом g объясняется неоди-
ковой зависимостью собственной анизотропии и анизотропии формы

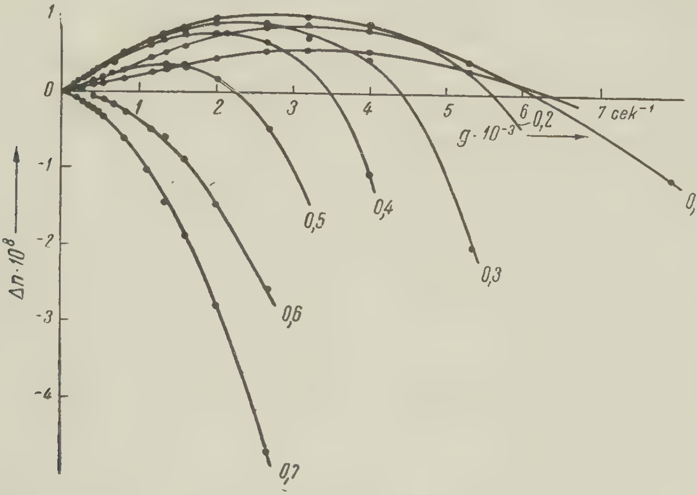


Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления растворов фракции полистирола в диоксане от градиента скорости. Числа у кривых указывают концентрацию раствора C в г/100 см³

деформации молекулы. При малых g бóльшую роль играет анизотропия
омы, при больших g — собственная анизотропия. При некотором значе-
g роли обеих величин одинаковы и $\Delta n = 0$. Уменьшение положитель-
о значения Δn с концентрацией раствора объясняется тем, что с ростом
уменьшается оптическая не-
ородность раствора и возра-
ет гидродинамическая сила,
ормирующая молекулу (воз-
тает вязкость раствора) (⁵).

Зависимость угла ориентации
т градиента скорости g изо-
жена на рис. 2*. Для тех
центраций, при которых со-
няется положительное зна-
ие Δn в достаточно большой
асти d, зависимость α от g
чале имеет нормальный вид;
$g \to 0$ $\alpha \to 45°$ и при возра-
нии g α убывает. В области
диентов, где положительное
йное лучепреломление стре-
ся к нулю, угол ориентации
новится отрицательным, стре-
ь к значению —45°, затем снова меняет знак и зависимость от g при-
тает нормальную форму. Разумеется, что значения $+45°$ и $-45°$
ивалентны. Интересно отметить, что $\alpha = \pm 45°$ при том значении g, при
ором $\Delta n = 0$. Обычно при $g \to 0$ $\Delta n \to 0$ и $\alpha \to 45°$. В данном случае
лично от 0 и, тем не менее, при $\Delta n \to 0$ $\alpha \to 45°$.

Отрицательные углы α можно заменить положительными, но бóльшими 45°.

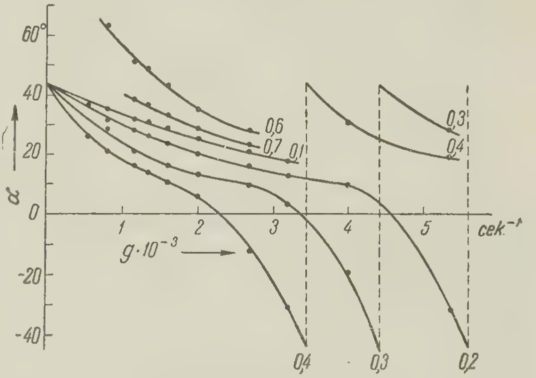


Рис. 2. Зависимость угла ориентации растворов фракции полистирола в диоксане от градиента скорости. Числа у кривых указывают концентрацию раствора C в г/100 см³

---

* Зависимости α от g для $C = 0{,}05$ и 0,5 г/100 см³ не приведены, так как Δn для этих
воров очень мало и значения α оцениваются грубо.

Если «аномальным» точкам приписать положительный знак, то Δn для них отрицательно. Выбор знака α определялся выбором знака Δn.

Ориентация двойного лучепреломления в потоке до последнего времени связывалась лишь с гидродинамическим поведением раствора. Опыт показывает, что величина α зависит также от оптических свойств раствора. С ростом градиента скорости геометрическая ориентация макромолекул всегда возрастает. Оптическая ориентация возрастает с ростом g в той области, где $\Delta n>0$ или $\Delta n<0$, т. е. при таких значениях градиента скорости, при которых анизотропия формы больше или меньше собственной анизотропии. В области, где указанные величины приблизительно равны между собой оптическая ориентация уменьшается, и $\alpha=45°$ при таком значении g, при котором собственная анизотропия равна анизотропии формы ($\Delta n=0$).

Так как с ростом концентрации анизотропия формы уменьшается, т значение g, при котором α меняет знак, сдвигается в сторону меньших величин. Для раствора с $C=0{,}6$ г/100 см^3 собственная анизотропия равна анизотропии формы при очень малых градиентах скорости.

Если оптические свойства макромолекулы характеризовать эллипсоидом поляризуемостей, то такой эллипсоид будет деформироваться в поле градиента. Ось наибольшей поляризуемости при малых g становится осью наименьшей поляризуемости при больших g. Этим, по-видимому, и определяется такая сложная зависимость α от g.

На возможность зависимости угла ориентации от соотношения собственной анизотропии и анизотропии формы указано в работе Чопича. Однак такая зависимость получена лишь для жестких молекул. Поэтому «аномалия может наблюдаться при переходе от одного растворителя к другому.

Для количественной интерпретации наших результатов необходим теория, которая учитывала бы зависимость α от изменения соотношени собственной анизотропии и анизотропии формы с изменением градиент скорости и концентрации.

Выражаю глубокую благодарность проф. В. Н. Цветкову за интере к работе и ценные консультации.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
2 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Цветков, Э. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, 276, 351 (1945). [2] Э. В. Фрисма В. Н. Цветков, ЖТФ, **25**, 447 (1955). [3] В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. Мухина, ЖЭТФ, **30**, 649 (1956). [4] Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ДАН, 10 42 (1956). [5] Э. В. Фрисман, Э. Н. Архипова, ДАН, **115**, № 3 (1957). [6] W. Kuh F. Grön, Koll. Zs., **101**, 248 (1942). [7] В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ДА **97**, 647 (1954). [8] W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **26**, 1394 (1943 [9] A. Peterlin, H. A. Stuart, Zs. f. Phys., **112**, 129 (1939). [10] J. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, 1873. [11] В. Н. Цветков, Э. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, ЖТФ, 1958 (в печати). [12] M. Čopi J. Polym. Sci., 20, 593 (1956). [13] Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖЭТФ, **23**, 6 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

БИОФИЗИКА

Р. Д. ГАЛЬЦОВА и М. Н. МЕЙСЕЛЬ

ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ПРОЦЕССЫ ИНИРОВАНИЯ, ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ И ПЕРЕАМИНИРОВАНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 15 VII 1957)

Несмотря на интенсивно развивающиеся радиобиологические исследо- ния о начальных нарушениях клеточного метаболизма, возникающих результате действия ионизирующих излучений все еще мало известно. наружены изменения только в трех биохимических процессах, наступаю- е, по-видимому, непосредственно под влиянием радиации. К ним относятся: угнетение синтеза дезоксирибонуклеиновой кислоты и лабилизация свя- этой кислоты с белком, 2) угнетение окислительного фосфорилирования 3) активирование синтеза жирных кислот и стеринов.

Первый из этих процессов связан с повреждением клеточного ядра, два едующих — с какими-то нарушениями протоплазменных структур (мито- дрий). Характерно, что изменения в этих процессах принадлежат к ьма общим реакциям клеток и присущи как высшим, так и низшим орга- змам ($^{1-3}$). В свое время нами было установлено, что облученные дрожже- е клетки, продолжая метаболизировать на полноценной питательной еде, образуют значительно больше эргостерина, чем такие же, но необлу- нные клетки (4); превышение биосинтеза этого стерина достигает 200%. ряду с усиленным образованием стеринов возрастает и синтез жирных слот. Вместе с тем известно, и это было подтверждено в специальных следованиях одного из нас (5), что при избытке углеводного и недостатке отного питания у дрожжей также происходит усиленное накопление жи- в и липоидов. Это накопление регулируется азотными соединениями итательной среде: чем их больше, тем меньше образуется жирных кислот стеринов. Следовательно, недостаточное участие азотных соединений бмене веществ клетки, независимо от того, чем оно вызвано — отсутст- ем источников азотного питания или невозможностью их использования,— авной мере ведет к изменению направленности обмена в сторону повышен- го синтеза жиров и липоидов. Очевидно, соответствующие звенья угле- дного обмена, по крайней мере, частично отключаются от цикла трикарбо- вых кислот и вовлекаются в цикл жирных кислот. Если в условиях азот- го голодания такое переключение метаболизма имеет физиологический ысл и приспособительное значение, то аналогичная реакция клетки, под- гнутой облучению, очевидно, должна зависеть от нарушения ферментных тем, осуществляющих связь цикла трикарбоновых кислот с азотистым меном. Здесь в первую очередь привлекают внимание процессы амини- вания кетокислот, дезаминирования и переаминирования аминокислот.

Мы провели специальное изучение состояния этих процессов в дрожжевых етках Saccharomyces cerevisiae после их рентгеновского облучения в до- от 30 до 100 кг. В наших опытах двухсуточные культуры дрожжей на ло-агаре отделялись от среды, промывались стерильной водопроводной дой и подвергались рентгеновскому облучению (трубка Т-200, без филь- в, напряжение 170 кв, сила тока 6 ма, мощность дозы на расстоянии см 800 r/мин). Облученные дрожжи обследовались или непосредственно ле облучения, или после 24—48-часового подращивания (при густом еве) на сусло-агаре.

Исследование аминирования α-кетокислот проводилось по методу Не- а (6). В качестве субстрата мы использовали пируват натрия и угле- лый аммоний. Процесс аминирования осуществлялся дрожжевым гомогенатом, полученным из растертых с песком клеток и освобожденным от целых клеток и крупных клеточных фрагментов путем центрифугирования в течение 30 мин. (1800 об/мин). После выдерживания дрожжевого гомогената с субстратом при 27—28° в течение 2 час. белки осаждались трихлоруксусной кислотой, аммиак отгонялся с MgO и аминоазот определялся по Ван-Сляйку. Синтез аминокислоты устанавливался по приросту аминоазота. Последний учитывался по разнице с контрольным гомогенатом, который инкубировался без пирувата. Эти опыты показали, что аминирование α-кетокислот заметно снижается в клетках уже тотчас же после облучения. При дозе в 60 кг это снижение составляет 20% и достигает 75—80% при дозах порядка 100 кг. Облучение в меньших дозах приводило к сильному угнетению аминирования при подращивании облученных дрожжей в течение 24—48 час. (табл. 1).

Таблица 1

Синтез α-аминокислот из α-кетокислот и аммиака дрожжевыми гомогенатами

№ опыта	Прирост азота NH_2 в необлученных культурах (контроль), μмол	Прирост азота NH_2 в облученных культурах (60 кг, 48 час. подращивания)	
		в μмоль	в %
1	72,4	48,3	67
2	94,5	47,2	50
3	95,0	47,5	50
4	72,4	48,3	67
5	72,4	48,3	67
6	71,5	23,8	33
7	83,7	23,9	29

Примечание. В опыты взято 2 мл дрожжевого гомогената. Конечная концентрация пирувата натрия $M/20$, углекислого аммония $M/50$. Фосфатный буфер pH 7,0—7,4. Общий объем смеси 0 мл. Инкубация 2 часа при 27—28°.

Исследование переаминирования аминокислот проводилось по методу Браунштейна — Крицман (7). Дикарбоновые аминокислоты определялись по методу Формана и Джонс — Меллера (8), аминоазот аминодикарбоновых кислот по методу Ван-Сляйка. Мы судили о переаминировании по убыли аминоазота в дикарбоновой фракции. Эта убыль высчитывалась по разнице с контрольным образцом, в котором белки осаждались тотчас же после внесения дрожжевого гомогената.

Наши опыты показали, что непосредственно после облучения дрожжей в дозе 60 кг переаминирование аминокислот мало нарушается. Только через 16 час. подращивания оно снижается на 20% и через 48 час. на 70—80% (табл. 2). При больших дозах (100 кг и выше) интенсивность процессов переаминирования аминокислот и непосредственно после облучения снижается примерно на 50%.

Таблица 2

Переаминирование глутаминовой кислоты дрожжевыми гомогенатами

№ опыта	Убыль азота NH_2 в необлученных культурах (контроль)		Убыль азота NH_2 в облученных культурах (60 кг, 48 час. подращивания)		
	в μмол.	в % от исходн.	в μмол.	в % от исходн.	в % от контроля
1	29,7	21,8	4,65	3,42	16
2	24,4	18,0	9,75	7,17	40
3	24,0	18,0	0	0	—
4	28,9	21,2	8,00	5,88	28
5	23,8	17,5	0	0	—
6	23,0	16,9	9,45	6,94	41
7	23,0	16,9	0	0	—

Примечание. Взято 2 мл дрожжевого гомогената, 20 мг глутаминовой кислоты, 55 мг пирувата натрия, 0,2 мл 5% $KHCO_3$. Общий объем смеси 10 мл, pH 7,2—7,4. Инкубация 2 часа при 27—28°. Добавлено 136 μмол. глутаминовой кислоты.

Дезаминирование аминокислот в контрольных и облученных образцах дрожжей определялось по методу Небера (6). После инкубации в течение 2 час. при 27—28° смеси дрожжевого гомогената и α-*l*-аланина в фосфатном буфере белки осаждались трихлоруксусной кислотой и аммиак удалялся выпариванием с MgO. Аминоазот определялся по методу Ван-Сляйка, дезаминирование — по убыли аминоазота. Последняя вычислялась по разнице между опытным и контрольным образцами (в контрольном белки осаждались тотчас же после добавления в смесь дрожжевого гомогената) и опыты показали, что дезаминирование аминокислот у облученных еток тотчас же после облучения (доза 60 кг) весьма незначительно и отличается от контроля. Однако при подращивании облученных клеток о заметно повышается и уже через 16 час. в 2—3 раза, а через 48 час. це более значительно превышает дезаминирование в необлученных образ- х (табл. 3). С повышением дозы облучения до 100—200 кг процесс заминирования становится отчетливо повышенным и непосредственно сле облучения.

Таким образом, из обследованных нами процессов наиболее чувстви- льным к излучениям оказался процесс аминирования α-кетокислот. ı заметно нарушается непосред- венно после облучения уже и таких дозах, когда еще не мечается изменений в процес- х переаминирования и дезамини- вания аминокислот. Необходимо дчеркнуть, что даже при облу- нии в дозах порядка 100 кг непо- едственно от облучения погибает авнительно небольшой процент еток. Поглощение кислорода и деление углекислоты у таких еток существенно не снижается, них значительно повышается био- нтез жиров и липоидов. При под- щивании облученных клеток в зультате продолжающегося не- рмального метаболизма проис- дит ряд вторичных изменений об- на, утрирующих начальные нару- ения. Резкие изменения в про- ссах аминирования и переаминирования, наблюдаемые после 16—48-ча- вого подращивания, вряд ли могут рассматриваться по своим размерам ак начальные; они скорее всего зависят от общего разлаживания обмена еществ, в основе которого лежат непосредственные радиационные нару- ения. Еще в большей степени это относится к процессу дезаминиро- ния

Таблица 3

Дезаминирование α-*l*-аланина дрожжевыми гомогенатами

№ опыта	Убыль азота NH_2 в необлученных культурах (контроль)		Убыль азота NH_2 в облученных культурах (60 кг 48 час. подращивания)	
	в μмол.	в % от исходн.	в μмол.	в % от исходн.
1	4,99	1,00	50,0	10,00
2	4,84	0,97	46,8	9,36
3	4,68	0,94	96,8	19,36
4	4,80	0,96	96,9	19,38
5	4,70	0,94	71,2	14,24
6	4,76	0,95	46,8	9,36

Примечание. Взято 2 мл дрожжевого гомогената. Конечная концентрация α-*l*-аланина *M*/20; фосфатный буфер pH 7,0—7,4. Общий объем смеси 10 мл. Инкубация 2 часа при 27—28°. Добавлено 500 μмол. аланина.

В заключение интересно отметить, что изменения в углеводном обмене лученных дрожжевых клеток, частичное переключение его на синтез жи- в и липоидов хорошо коррелирует как во времени, так и в количествен- ом отношении с угнетением процесса аминирования и в меньшей степени — ереаминирования. Следовательно, одной из причин быть может основной, овышенного синтеза облученными организмами жиров и липоидов является гнетение процесса аминирования. В этом отношении облучение приводит тем же последствиям, что и азотное голодание организма.

Институт микробиологии
Академии наук СССР

Поступило
5 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Эррера, Вопросы радиобиологии, 151, ИЛ (1956). [2] D. W Bekkum, Ciba oundation Symposium on Ionizing Radiation and Cell Metabolism, 1956. [3] М. Н. Мейе ль, Сборн. Действие облучения на организм, Доклады советской делегации на Между- родн. конференции по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955. Р. Д. Гальцова, М. Н. Мейсель, Л. А. Селиверстова, ДАН, **98**, 1013 954). [5] Р. Д. Гальцова, И. П. Вакина, Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. нфер. по применению радиоактивн. и стабильн. изотопов и излучений в народном хо- йстве и науке, Биология, Медицина, Сельское хоз., М., **61** (1957). [7] M. Neber, Zs. ysiol. Chem., **234**, 83 (1935). [7] А. Е. Браунштейн, М. Г. Крицман, Биохи- ия, **2**, 242 (1937). [8] D. B. Jones, O. Moeller, J. Biol. Chem., **79**, 429 (1928).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

БИОФИЗИКА

А. Б. ГЕЦОВА, Е. М. ЛАПИНСКАЯ и М. А. ХЕНОХ

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА РАЗВИТИЕ ЯИЦ ДУБОВОГО ШЕЛКОПРЯДА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 8 VIII 1957)

В связи с проводимыми работами по влиянию ультразвуковых колебаний на различные химические и биохимические системы (1–5), а также биологические объекты (6–8) представляло интерес изучить действие ультразвука на насекомых.

В литературе имеются указания, что УЗК могут оказывать стимулирующее влияние на развитие семян различных растений (9–15) и на некоторых представителей животного мира (10,15).

В связи с этим была предпринята попытка выяснения возможности использования ультразвука для ускорения развития яиц дубового шелкопряда, что, по нашему мнению, могло бы иметь и практическое значение.

Материалом служили яйца дубового шелкопряда первой генерации, полученные весной 1956 г.

Опыты по озвучиванию производились в зависимости от степени развития зародыша и длительности экспозиции ультразвуком.

Яйца облучались в самом начале развития (1-й день), в период сформированной зародышевой полоски (на 3—6 день в зависимости от температуры, при которой шло развитие) и после бластокинеза (7—10 день). Стадии развития устанавливались по препаратам, изготовленным на фиксированном материале.

В 4 повторностях были проведены опыты по воздействию УЗК в течение 1, 2, 3, 5, 30, 60 и 90 мин.

Яйца во время озвучивания находились в пробирке с дистиллированной водой, охлаждаемой током проточной воды, благодаря чему температура во время опыта сохранялась 13—15°.

Контролем служили яйца, помещенные в пробирки с дистиллированной водой на срок, равный времени озвучивания. Для каждого опыта бралось 20—25 яиц, и такое же количество оставалось в контроле.

Как контрольные (неозвученные), так и озвученные образцы извлекались из воды и раскладывались для просушки на фильтровальной бумаге, после чего помещались в пробирки. Дальнейшее развитие тех и других происходило в одинаковых условиях. По времени вылупления и количеству отродившихся гусениц определялось влияние УЗК на скорость развития и выживаемость эмбриона.

Для получения ультразвуковых колебаний служил высококачественный генератор, применявшийся в опубликованных работах (3,5). Мощность колебательного контура порядка 300—400 вт, частота пьезокварцевой пластинки 125 кгц.

Были получены следующие данные, выражающие влияние УЗК, именно озвучивания разной длительности на повышение скорости развития эмбрионов (в процентах):

	1 мин.	2 мин.	3 мин.	5 мин.	30 мин.	60 мин.	90 мин
Начало развития (1-й день)	15,4	21,5	21,5	15,4	15,4	8,3	8,3
Эмбрион со сформированной зародышевой полоской	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	9,1	0

Из приведенных данных видно, что в самом начале развития (1-й день)
ьтразвуковые колебания вызывают стимулирующий эффект.

Максимум стимулирующего действия УЗК на скорость развития падает
2- и 3-минутное озвучивание. Если весь цикл развития неозвученного
бриона происходит в 14 дней, то при действии УЗК на яйца дубо-
го шелкопряда в начале их развития цикл сокращается на 3 дня, т. е.
21,5%. Озвучивание в течение 1, 5 и 30 мин. ускоряет развитие на 2 дня,
и на 15,4% по сравнению с контролем.

При экспозиции в 60 и 90 мин. стимулирующее действие УЗК умень-
ется до 8,3%.

На стадии сформированной зародышевой полоски влияние ультразвука
кже оказывает стимулирующее действие. При озвучивании до 30 мин.
кл развития заканчивается на 2 дня или на 16,6% быстрее по сравнению
онтролем. Озвучивание в течение 60 мин. повышает скорость развития
9,1%. Более длительная экспозиция (90 мин.) на этой стадии развития
вызывает стимуляции.

Воздействие УЗК на яйца в периоды бластокинеза, т. е. когда зародыш
е вполне сформирован, не только не вызывает стимулирующего действия,
приводит к гибели эмбриона. Так, при озвучивании в течение 1 мин.
оцент гибели зародышей составляет 28. Для оставшихся в живых отрож-
ие наступает на 1 день, или на 10,9% позже, чем для неозвученных
рионов. При увеличении времени озвучивания до 3 мин. гибель дости-
т 76%, а после 5 мин. 100%.

Приведенный в настоящем сообщении экспериментальный материал
азывает, что действие ультразвуковых колебаний на яйца дубового шел-
пряда вызывает стимуляцию развития зародыша на ранних стадиях
риогенеза. При озвучивании же яиц на более поздней стадии происхо-
гибель зародыша.

Наибольшее стимулирующее действие ультразвуковых колебаний про-
яется при озвучивании яиц в течение 1—30 мин. Дальнейшее воздей-
ие ультразвука приводит к снижению стимуляции.

Таким образом, результаты опытов показали возможность использо-
ия ультразвуковых колебаний для ускорения развития яиц дубового
лкопряда.

Зоологический институт Академии наук СССР
Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол., **30**, № 1 (4), 113 (1950). [2] И. Е. Эльпинер,
н. общ. биол., **15**, № 1, 3 (1954). [3] М. А. Хенох, Е. М. Лапинская, ДАН, **80**,
(1951). [4] Е. М. Лапинская, А. Н. Миронова, М. А. Хенох, ДАН, **94**,
1954). [5] М. А. Хенох, ДАН, **97**, 871 (1954). [6] Р. С. Кацнельсон, М. А.
ох, ДАН, **76**, № 1, 133 (1951). [7] Л. К. Лозина-Лозинский, М. А. Хе-
, ДАН, **76**, № 2, 317 (1951). [8] Е. М. Хейсин, М. А. Хенох, Биофизика, **1**,
1956). [9] О. Истомина, Е. Островский, ДАН, **2**, № 4, 155 (1936),
Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, 1956. [11] Г. К. Да-
ов, ДАН, **29**, 491 (1940). [12] H. Brüner, H. Rindfleisch, Naturwiss., **34**,
1947). [13] H. Allard, I. Ots, I Congr. Intern. de Biocheme à Paris, 1952.
Hesse, Flora, **139**, 565 (1952). [15] Е. Л. Рубан, Н. Н. Долгополов, ДАН,
23 (1952). [16] G. Asche, Strahlentherapie, **80**, 591 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

К. М. ПОЛИВАНОВ

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 8 VII 1957)

1. Характеристики нелинейных элементов электрических цепей в квазистатическом режиме представляются зависимостями типа $y(x)$, например $i(u)$, $\psi(i)$, $q(u)$ соответственно для полупроводникового элемента, индуктивности с ферромагнитным сердечником и конденсатора с сегнетоэлектриком. В общем случае зависимость между теми же величинами в условиях динамики иная. Поэтому иногда говорят о «динамической характеристике». Однако вид последней зависит от вида $x(t)$, т. е. от вида изменений во времени независимого переменного. Сказанное очевидно, так как в реальных физических системах переход от одного состояния равновесия к другому происходит не мгновенно и в уравнение переходного процесса

$$\varphi(x, y, \dot{x}, \dot{y}, \ddot{x}, \ldots) = 0 \tag{1}$$

входят, помимо двух переменных, их производные разных порядков.

Уравнение (1) выражает гиперповерхность в фазовом пространстве с координатами x, y, $\dot{x}$, $\dot{y}, \ldots$, которую можно назвать характеристической поверхностью (C) или поверхностью динамического равновесия. При заданном внешнем воздействии $x(t)$ точка, изображающая состояние системы, пробегает на поверхности C траекторию, проекция которой на плоскость x, y и есть «динамическая характеристика»* для данного импульса $x(t)$. Знание поверхности C позволяет найти реакцию элемента y при любой форме импульса $x(t)$. Поэтому только такая поверхность характеризует полностью динамические свойства элемента.

2. Подобно тому как в квазистатических условиях из эксперимента определяется в качестве характеристики элемента кривая $y(x)$, в условиях динамики из эксперимента может быть определена характеристическая поверхность C. В случае линейной системы поверхность C — плоскость, в случае нелинейной системы поверхность неплоская. Разумеется, в последнем случае требуется большее число опытных данных, однако часто достаточно знать лишь небольшую часть всей поверхности, к тому же во многих случаях для практических расчетов можно ограничиться представлением этой поверхности в четырех- или даже трехмерном пространстве, подобно тому как для более медленных процессов можно ограничиваться статической характеристикой на плоскости. При этом поверхность как бы разбухает, поскольку для разных значений высших производных пересечение гиперповерхности с трехмерным пространством представляется разными поверхностями.

Систематизируя результаты наблюдений, можно найти точки, определяющие положение поверхности C в интересующей нас области, и прове

---

* В случае поверхности в пространстве $x, y, \dot{y}$ при большой крутизне ее подъема вблизи пересечения с плоскостью x, y отступление динамической характеристики от статической не велико при не слишком больших скоростях изменения x и y; при этом статическая характеристика просто несколько «размазывается», «расплывается».

, в какой мере положение этой поверхности не зависит от других коорат фазового пространства. Правильное предположение о виде искомой странственной характеристики может значительно облегчить ее опреение из данных эксперимента.

При наличии гистерезиса все пространство пронизано поверхностями ных циклов, подобно множеству петель частных циклов на плоскости; ому при проведении эксперимента необходимо обеспечить перемещение одной избранной поверхности.

Даже в том случае, когда не удается достичь большой точности, дополе плоской характеристики хотя бы до трехмерной поверхности все же ближает характеристику элемента к реальной. Важно обратить внима- также на следующее обстоятельство: по виду характеристической поности, даже без решения соответствующего уравнения, можно сделать заключений о влиянии формы импульса $x(t)$ на вид реакции $y(t)$.

Уточнение характеристики может быть достигнуто включением дополельных воображаемых элементов цепи для приближения к характерие реального элемента, например, подобно тому, как это изложено ниже внение (7) и рис. 3).

. Примером трехмерной характеристики, которой надлежит заменять истатическую кривую, может служить неплоская поверхность, описыая уравнением вязкости, распространенным на нелинейную систему; индуктивности с ферромагнитным сердечником это уравнение имеет вид:

$$\frac{d\psi}{dt} = \alpha\,[\psi_{\text{ст}}(i) - \psi], \tag{2}$$

 $\psi_{\text{ст}}(i)$ — квазистатическая характеристика.

Из многих опытов известно, что процесс изменения поляризации сегнеектриков ([1]) и ферромагнетиков ([2]) с прямоугольной петлей происходит скорее, чем больше внешнее воздействие превосходит значения, соотвующие критическому полю, т. е. что в среднем скорости $d\psi/dt$ или пропорциональны $i - i_0$ или $u_c - u_0$, где i_0 и u_0 критические значения, которых начинается процесс изменения поляризации. Сказанное можно ть, вводя в (2) дополнительное слагаемое:

$$\frac{d\psi}{dt} = \alpha\,[\psi_{\text{ст}}(i) - \psi] + \beta\,(i - i_0). \tag{3}$$

Для прямоугольной характеристики $\psi_{\text{ст}} = \pm\psi_0$ и $i_0 = \text{const}$; поэтому, я новые обозначения, вместо (3) получаем:

$$u = \beta i - \alpha \int u\,dt + E, \tag{4}$$

 $u = d\psi/dt$ — приложенное напряжение, E — постоянная.

граничиваясь в правой части (4) одним первым слагаемым, получаем нение Сандса ([2]), выведенное им из других соображений и применен- к расчету процесса импульсного перемагничивания сердечников с пряольной петлей. Оставляя в правой части только среднее слагаемое, одим к простому учету вязкости.

ля конденсатора с сегнетоэлектриком вместо (4) можно написатьананое уравнение

$$i = \beta u - \alpha \int i\,dt + I. \tag{5}$$

жения (4) и (5) — простейшие линейные приближения, для них легко вить линейную электрическую схему замещения. Лучший результат т быть получен при составлении нелинейных уравнений, конечно, й усложнения расчетов.

Для элементов, характеризуемых прямоугольной петлей с шириной высотой $2y_0$ (см. рис. 1), при рассмотрении перехода от $-y_0$ к $+y_0$

целесообразно перенести начало координат в точку x_0, y_0 и перейти к координатам $\nu = x-x_0$, $\sigma = y_0-y$. При этом в области $0 \geqslant \sigma \geqslant -2y_0$, $\nu \geqslant$ целесообразно принять для производной $d\sigma/dt = -dy/dt$ выражение, обращающееся в нуль на осях $\sigma = 0$ и $\nu = 0$. Среди таких выражений можн указать, например, следующие:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \alpha\sigma^a\nu^b, \quad -\frac{d\sigma}{dt} = \alpha \operatorname{th} m\sigma \operatorname{th} f\nu. \qquad (6$$

Приведенные уравнения имеют пределом статическую характеристик и легко интегрируются. Однако они не всегда отражают особенности переходного процесса, наблюдаемого в действительности. Типичный пример таког процесса представляет осциллограмм тока, полученная Мерцем (¹). На рис. кривая M — разность кривых тока приведенных Мерцем для включени положительного и отрицательного напряжений; эта разность равна току обусловленному поляризацией (исключается ток заряда идеальной ил «воздушной» емкости). На осциллограмме отчетливо видно постепенно возрастание тока. Такой характер может быть описан только более сложны уравнением, содержащим, наряду с первой, и вторую производную. Надлежащее усложнение уравнения легко получить из схемы замещения (рис. 3)- последовательное включение индуктивности обеспечивает подъем ток с нуля. Аналогичная схем замещения может быть составлена и для цепи с ферромагнетиком, в ней последовательные R, L, C заменяются параллельными.

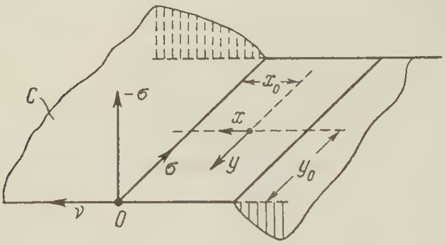


Рис. 1

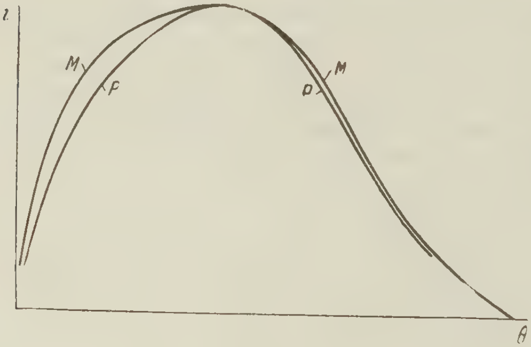


Рис. 2

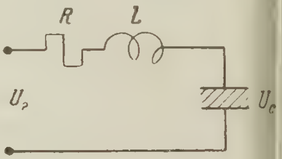


Рис. 3

Полагая $\nu = u_c - u_0$ и $\sigma = q_0 - q$, где u_c и q — напряжение и заряд н конденсаторе, из схемы рис. 3 получаем уравнение:

$$u_г = -L\frac{d^2\sigma}{dt^2} - R\frac{d\sigma}{dt} + \nu + u_0. \qquad ($$

Полагая, что $d\sigma/dt$ связано с σ и ν одним из равенств (6), получае полную систему уравнений. Выбирая первое из равенств (6) и полага в нем $a = b = 1$, после исключения ν и однократного интегрирования по приходим к уравнению

$$1 - s - m\ln s = \lambda\frac{ds}{d\theta} - \theta + \int\limits_0^\theta w(\theta)\,d\theta, \qquad ($$

где $s = \frac{\sigma}{2q_0}$, $\theta = \frac{u_0}{2q_0R}t$, $w(\theta) = \frac{u_г(\theta)}{u_0}$, m и λ — постоянные.

Кривая приведенных значений тока $i = -ds/dt$ в функции приведе

о времени θ, вычисленная по уравнению (8) для $m = 0{,}5$, $\lambda = 1$ и $w(\theta)$
ного нулю при $\theta < 0$ и равного 2 при $\theta > 0$ представлена на рис. 2; рас-
ная кривая P похожа по характеру на кривую M, построенную по экспери-
там Мерца. Увеличение напряжения в расчетном уравнении приводит к
орению процесса, наблюдаемому в действительности.

В последнем примере показано целесообразное сочетание нелинейности,
раженной трехмерной характеристической поверхностью, с дополни-
ьным включением линейных эквивалентных элементов. Переходя к схе-
 замещения или определяя роль каждого из членов уравнения, легко
сть влияние на переходный процесс других элементов цепи — их нали-
 приводит обычно лишь к изменению коэффициентов дифференциального
внения.

5. Метод анализа неустановившихся процессов, изложенный здесь на при-
рах из области электрических цепей, может быть применен и в других
астях физики, например к изучению импульсной механической проч-
ти; так, интересна возможность представления посредством характе-
тической поверхности динамической прочности найлоновых нитей, ис-
довавшейся Кольманом (³); аналогичные характеристики строились
льдбаумом в применении к задачам теории регулирования (⁴).

Московский энергетический
институт

Поступило
3 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. J. Merz, J. Appl. Phys., 27, 938 (1956). [2] E. A. Sands, Proc. Inst. Radio Eng.,
93. (1953). [3] B. D. Coleman, J Appl. Phys., 27, 862 (1956). [4] А. А. Фельд-
м, Вредение в теорию нелинейных цепей, М., 1948.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

И. М. РУМАНОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АСТРАХАНИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 VII 1957)

Астраханит $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ впервые был исследован рентгенографически в 1940 г. Лауро (1), который получил параметры моноклинной ячейки ($a = 11{,}04$ Å, $b = 8{,}15$ Å, $c = 5{,}49$ Å, $\beta = 100°39'$) и определил пространственную группу кристалла.

Объектом нашего исследования были бесцветные прозрачные зерна, ориентировка которых удалась при помощи лауэграмм. На Мо-излучении были получены рентгенограммы вращения вокруг a, b и c и далее рентгенгониометрические развертки нулевых, а также слоевых (1, 2) линий вращения вокруг b и c. В достаточном согласии с прежними данными $a = 11{,}03$ Å, $b = 8{,}14$ Å, $c = 5{,}49$ Å, $\beta = 100°40'$ при двух молекулах $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в ячейке. Пространственная группа $C_{2h}^5 = P2_1/a$ с не вызывающим сомнения центром симметрии на основании одних рентгенометрических данных.

В первую очередь мы обратились к проекции электронной плотности xy, как отвечающей самому короткому периоду c. Имея 150 рефлексов зоны $hk0$, мы смогли применить для определения знаков статистический метод (2). Опорная группа знаков, в которую вошло 30% всех рефлексов $hk0$ с наибольшими единичными амплитудами, была найдена сопоставлением знаков рефлексов и построением из сопоставленных пар цепей знаков (3–5). Задав в цепях два знака, фиксирующих начало ячейки в одном из четырех центров симметрии проекции xy, и используя соотношение $S_H = S(\overline{S_{K_i} \cdot S_{H+K_i}})$, мы нашли знаки всех 45 рефлексов опорной группы. Знаки прочих рефлексов были определены из опорных с помощью того же соотношения. Из 150 S_{hk0} осталось неопределенными 17 S_{hk0}.

По снабженным знаками 133 F_{hk0} была построена проекция структуры, из которой определились в первом приближении координаты x и y всех атомов за исключением O_4, который в этой проекции перекрывается атомом S. На рис. 1 приведен синтез Фурье с четко выступающими пиками атомов при весьма незначительных паразитных пиках. Для установления координат z и для более точной фиксации положения перекрывающихся атомов S и O_4 были использованы 249 рефлексов $hk1$, знаки которых находились теми же прямыми методами; при этом использовались как S_{hk0}, так и S_{hk2}. Не определились в результате знаки 21 рефлекса. По 228 F_{hk1} были построены синтезы

$$\int_0^1 \rho(x, y, z)\sin 2\pi z\, dz, \quad \int_0^1 \rho(x, y, z)\cos 2\pi z\, dz,$$

$$\int_0^1 \rho(x, y, z)(\cos 2\pi z + \sin 2\pi z)dz, \quad \int_0^1 (\rho(x, y, z)(\cos 2\pi z - \sin 2\pi z)\, dz.$$

Из этих синтезов приближенно были определены все z-координаты атомов, и кроме того на этих синтезах выявился атом O_4, сливающийся в проекции xy с S, что одновременно позволило уточнить x-

координаты обоих атомов. Все координаты x и y атомов из полной и
вешенной проекций оказались весьма близкими; окончательные значе-
ия x и y были приняты на основании обеих проекций. Коор-
инаты z уточнялись по проекции xz и из совокупности синтезов

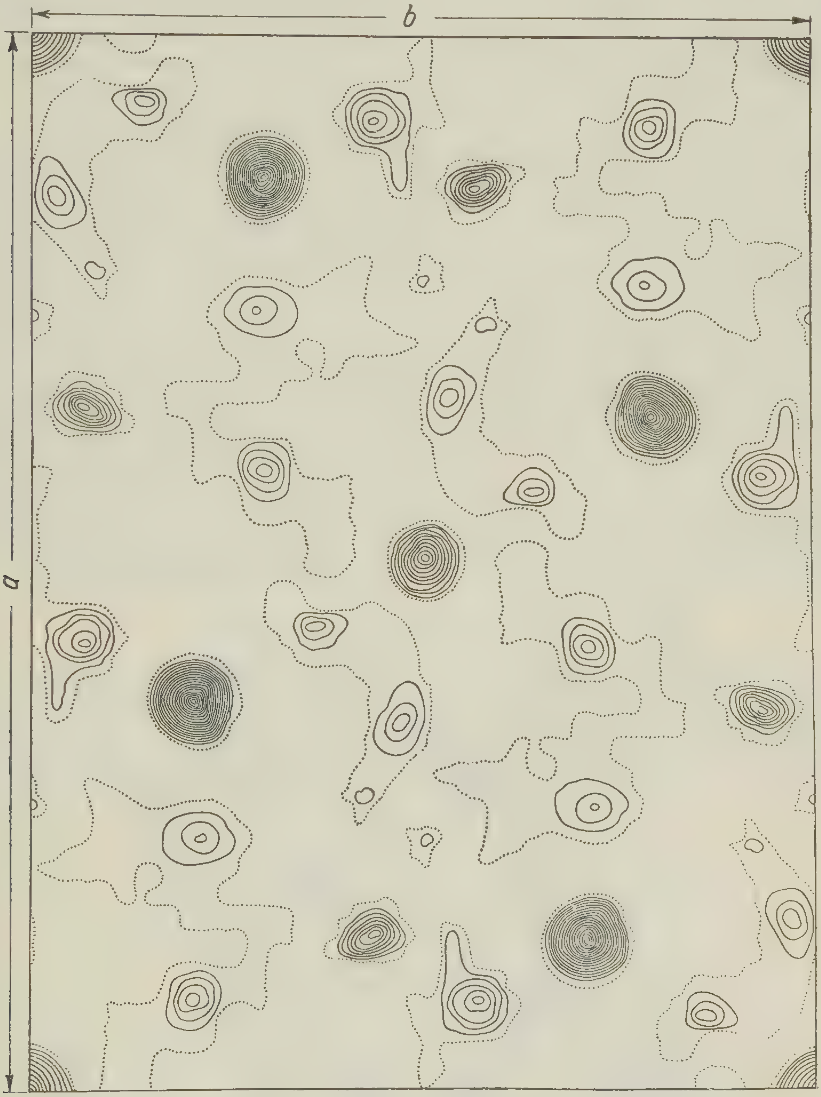


Рис. 1. Проекция электронной плотности на плоскость xy

$$\rho(x,\ y,\ z)\sin 2\pi y\,dy,\quad \int_0^1 \rho(x,\ y,\ z)\cos 2\pi y\,dy,\quad \int_0^1 \rho(x,y,z)(\cos 2\pi y+\sin 2\pi y)dy$$

$\int_0^1 \rho(x,\ y,\ z)(\cos 2\pi y-\sin 2\pi y)\,dy$; в последних разрешаются пики
томов, перекрывающихся в проекции xz (Na с $(H_2O)_I$, O_3 с $(H_2O)_{II}$).

Знаки S_{h0l} и S_{h1l} для этих синтезов также находились статистиче-
ки, но опорная группа знаков в случае зоны $h0l$ определялась с исполь-
ованием метода неравенств Харкера — Каспера (6). В случае проекции
труктуры астраханита на плоскость xy этим методом нельзя было вос-
ользоваться из-за отсутствия достаточного количества больших единич-
ых структурных амплитуд U_{hk0}. Однако для проекции xz количество

больших U_{h0l} оказалось достаточным в силу того, что для пространственной группы $C_{2h}^5 = P2_1/a$ верно соотношение $\sigma_{h0l}^2 = 2\sigma_{hk0}^2$, если атомы в проекциях не перекрываются (⁷) (σ — среднеквадратичная величина единичных структурных амплитуд).

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры астраханита

Атомы	Число атомов в ячейке	$\frac{x}{a}\cdot 100$	$\frac{y}{b}\cdot 100$	$\frac{z}{c}\cdot 100$
S	4	13,7	29,0	37,0
Mg	2	0	0	0
Na	4	36,1	7,0	14,0
O_1	4	26,8	27,8	33,4
O_2	4	6,9	13,5	30,7
O_3	4	7,6	43,0	20,9
O_4	4	13,1	33,2	63,3
$(H_2O)_I$	4	15,8	3,5	86,9
$(H_2O)_{II}$	4	41,9	28,8	83,4

Окончательно выбранные координаты базисных атомов собраны в табл. 1. Не имеют параметров лишь атомы Mg в центрах симметрии (000) и $\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right)$. Все прочие находятся в общих (четырехкратных) положениях, и вся структура характеризуется 24 параметрами. На рис. 2 изображена проекция структуры астраханита на плоскость *xy* с выделенными кислородными тетраэдрами вокруг S, почти правильными мелкими Mg-октаэдрами и крупными, но несколько деформированными Na-октаэдрами.

Каждый атом S находится в центре правильного тетраэдра из кислородных атомов; расстояния S — O не выходят из узких пределов 1,48—1,52 Å, ребра тетраэдров (O — O) в пределах 2,44—2,47 Å. Октаэдры вокруг Mg образованы четырьмя молекулами H_2O и двумя O; расстояния Mg — H_2O составляют 2,03—2,08 Å, Mg — O 2,03 Å; ребра Mg-октаэдра в пределах 2,83—2,98 Å. Каждый атом Na находится в октаэдре из четырех O и двух H_2O с расстояниями Na — O от 2,30 до 2,44 Å, Na — H_2O 2,48 и 2,60 Å.

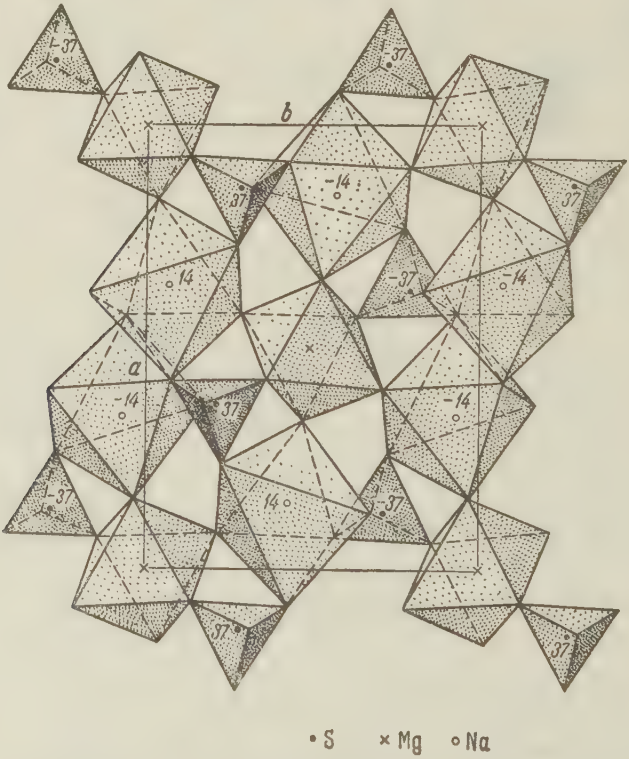


Рис. 2. Проекция структуры на плоскость *xy* в координационных полиэдрах. Цифры рядом с катионами соответствуют величинам 100 *z*/*c*

Структуру астраханита можно описать как составленную бесконечными
очками из октаэдров двух сортов. Цепочки параллельны оси *a*, и в них
едуются одиночные Mg-октаэдры со спаренными Na-октаэдрами. Пара
ледних имеет общее (O—O)-ребро; с Mg-октаэдром из той же цепи каж-
й Na-октаэдр связан общей H_2O-вершиной. Отдельные цепочки соеди-
отся друг с другом в своей плоскости через общие H_2O-вершины Mg- и
-октаэдров и образуют, таким образом, не очень плотные сетки из октаэд-
. Эти сетки, более или менее плоские, параллельны плоскости *xy* и вдоль
z соединены между собой тетраэдрами SO_4.

Каждая молекула H_2O входит в состав координационных полиэдров,
учи связана при этом с одним атомом Mg и одним Na; угол связи
—$(H_2O)_I$ — Na 121°; Mg—$(H_2O)_{II}$—Na 115°. Молекулу H_2O окружают
ижайшие 6 атомов O и 2 соседних H_2O, так что тетраэдричность окру-
ния частицы H_2O не выражена, и можно говорить о совместной более
менее плотной упаковке атомов O и частиц H_2O, в пустотах которых
полагаются S, Mg и Na.

Сетки из октаэдров определяют оптическую отрицательность астраханита;
ая плотность этих сеток и хорошо выраженные цепочки сводят эту
ицательность к минимальной ($N_g - N_p = 0{,}004$).

Пользуюсь случаем выразить свою большую благодарность академику
В. Белову за внимание к работе, а также Н. А. Кушнареву, выпол-
шему ряд подсчетов.

Лаборатория структуры кристаллов
Института кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
8 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Lauro, Periodico di Mineralogia, 11, № 1, 89 (1940). [2] W. H. Zachariasen,
Crystall., 5, № 1, 68 (1952). [3] И. М. Руманова, ДАН, 98, № 3, 399 (1954).
Г. Фесенко, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Кристаллография, 1, № 2, 173
6). [5] Р. Ф. Смирнова, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Зап. Минерал. общ.,
№ 2, 159 (1955). [6] D. Harker, J. S. Kasper, Acta Crystall., 1, № 2, 70 (1948).
W. Hughes, Acta Crystall., 2, № 1, 34 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИЯ

Р. Б. ГОЛУБЦОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО—ТИТАН

(Представлено академиком И. П. Бардиным 4 VII 1957)

В литературе описаны исследования, посвященные изучению диаграмм стояния системы железо — титан (1).

Ламорт (2) установил в сплавах с 22,0 вес.% Ti наличие интерметаллид- го соединения Fe_3Ti, плавящегося при 1397° без разложения. К заклю- нию о существовании вышеуказанного соединения пришли и другие следователи (3,4). Дальнейшими исследованиями Витта и Вальбаума сплавов, содержащих от 18—40% Ti, было установлено наличие метал- ческого соединения Fe_2Ti с кристаллической структурой, близкой к типу gZn_2, с температурой плавления около 1530°.

Работа Дюиса и Тейлора (6), посвященная рентгеноструктурному исследо- нию сплавов Fe — Ti, подтвердила наличие соединения Fe_2Ti, имеющего ксагональную решетку с параметрами: $a = 4{,}769$ Å, $c = 7{,}745$ Å и $\frac{c}{a} =$ 1,624.

В связи с исследованиями титановых сплавов в лаборатории химии ме- ллических сплавов Института металлургии АН СССР И. И. Корниловым Н. Г. Борискиной (7) и ра- тами по изучению диаграмм стояния титан — железо едставляло интерес иссле вание составов соединений, разующихся в этой системе. иаграмма состояния этой стемы дана на рис. 1.

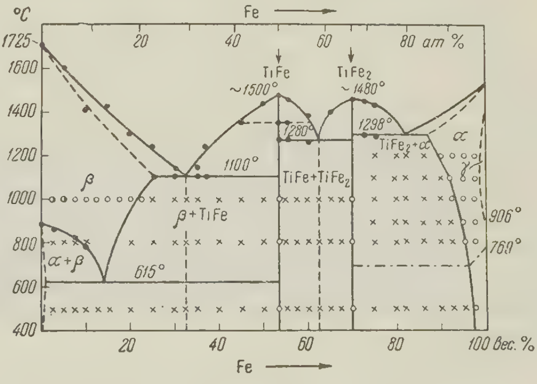


Рис. 1

В настоящей работе при- дятся результаты исследо- ния по выделению и уста- влению состава и структуры единения Fe_2Ti. Для этой ли были использованы два става сплавов в литом стоянии, изготовленные Г. Борискиной, следую- его химического состава: 1) Fe=98,99%; Ti=1,02%; 2) Fe = 83,0%; = 16,73%.

Согласно диаграмме состояния (см. рис. 1) сплав первого состава отве- л твердому раствору титана в железе, а содержание соединения Fe_2Ti сплаве примерно составляло около 57%.

Образцы литых сплавов в отожженном состоянии имели цилиндрическую рму длиной 3,10 см с диаметром 0,45 см. Для выбора оптимального состава ектролита были проведены измерения электродных потенциалов сплава ердого раствора с Fe 98,99% и Ti 1,02% и сплава, содержащего фазу ${}_2$Ti.

Измерения проводились по отношению к насыщенному каломелевому ектроду (8,9).

Полученные данные представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наилучшими электролитами для выделения фаз являются электролиты №№ 1 и 2, а в электролите № 3 электродны потенциалы почти равны и не происходит выделения порошка. На выхо выделяющегося порошка существенное влияние оказывает выбранная плотность тока.

Проведенные опыты анодного растворения сплава Fe — Ti в 2%-й (по объему) HCl при различной плотности тока (табл. 2) показали, что наилучшие результаты по выходу выделившегося порошка получены при плотности тока 0,1 а/см². В этих опытах важно отметить отсутствие влияния плотности тока на чистоту выделяющейся фазы (отсутствие примеси твердого раствора).

Таблица 1

Значения электродных потенциалов для фазы Fe_2Ti и твердого раствора в мв

№№ п.п.	Состав электролита	Фаза Fe_2Ti	Твердый раствор Ti в Fe	pH электролита
1	2% HCl	—116	—216,7	1,0
2	1% $HClO_4$	—156	—222,0	1,2
3	1% HNO_3	—150	—149,7	1,0

Таблица 2

Влияние плотности тока при анодном выделени фазы Fe_2Ti в 2% HCl за 15 мин.

№№ п.п.	Плотность тока, а/см²	Убыль в весе анода, г	Вес собранного порошка, г	Найдено, вес. %			
				Fe	Ti	Сумма	Fe : Ti
1	0,10	0,3632	0,1910	70,10	29,86	99,96	2.35
2	0,05	0,1233	0,0509	70,16	30,00	100,16	2,33
3	0,02	0,0290	0,0112	69,83	30,10	99,93	2,32

В результате анодного растворения сплава Fe — Ti в течение 15 мин выделившийся осадок осаждается на образце-аноде в виде плотного слоя

По окончании опыта образец-анод погружался в дистиллированну воду, затем в спирт, после чего лезвием бритвы порошок счищался в бюкс

Высушивание бюкса с осадком производилось в закрытой кварцево пробирке, в токе водорода (общий вид высушенного порошка представле на рис. 2). Пробирку нагревали на масляной бане при 120°. Высушенны порошок подвергался рентгеноструктурному и микрохимическому анализу Навеску порошка растворяли в HCl (1 : 1); по окислении раствора азотно кислотой и кипячении железо осаждали аммиаком, нагревали и отфильтровывали с последующим растворением осадка в горячей соляной кислоте После перевода раствора в мерную колбу из отобранной аликвотной част раствора проводилось объемное определение железа комплексометрическим методом с трилоном Б (10) (двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) с индикатором 20% сульфосалициловой кислотой.

Предварительно проведенные опыты на имитирующих смесях Fe — T показали, что этот метод определения железа, примененный нами в присутствии значительных количеств титана, является надежным и точным. Результаты анализа показали хорошую воспроизводимость опытов. Определение титана проводилось из аликвотной части раствора (после выпаривания с серной кислотой) колориметрическим методом с перекисью водорода

Результаты микрохимического анализа анодных порошков, выделившихся в различных электролитах, представлены в табл. 3.

Хорошо воспроизводимые опыты (табл. 3) показывают, что в исследуемом железотитановом сплаве выделяется металлическое соединени Fe_2Ti стехиометрического состава с отношением Fe : Ti 2,33 : 1 (вес.% и 2 : 1 (ат.%), что находится в полном соответствии с теоретическим отношением железа и титана в соединении Fe_2Ti. Результаты опытов свидетельствуют о чистоте выделяющейся фазы (отсутствие твердого раствор железа в соединении Fe_2Ti).

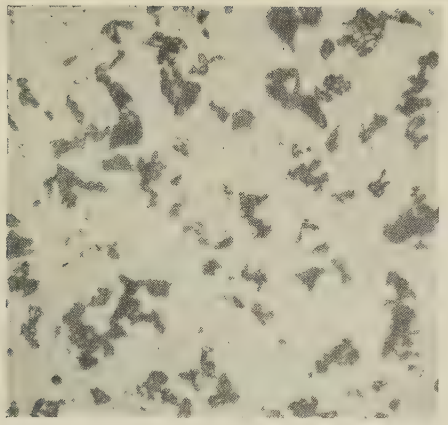


Рис. 2

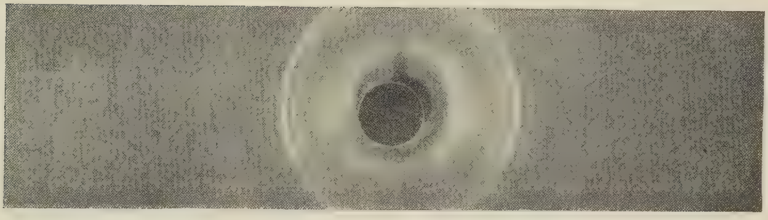


Рис. 3

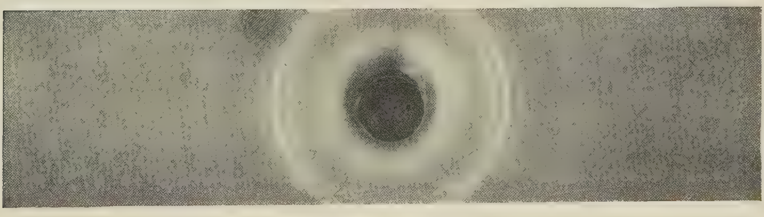


Рис. 4

Таблица 3

Результаты микрохимического анализа железо-титановых анодных порошков
(Плотность тока 0,1 а/см², продолжительность опыта 15 мин.)

Состав электролита	Убыль веса анода	Вес собранного порошка, г	Выход фазы, %	Навеска порошка, взятая для анализа, г	Найдено, вес. %				Найдено, ат. %				Заключение рентгеноструктурного анализа
					Fe	Ti	Сумма	Ti : Fe	Fe : Ti	Ti	Сумма	Ti : Fe	
2% HCl	—	0,2462	—	0,030	70,02	29,93	99,95	2,33	66,74	33,25	99,99	2.0	—
2% HCl	0,3632	0,1910	52,62	0,0291	70,10	29,86	99,96	2,35	66,84	33,15	99,99	2,01	Гексагон. реш. $Fe_2Ti a = 4{,}769$ Å, $c = 7{,}745$ Å
1% HCl	0,1219	0,0608	49,87	0,0352	70,04	29,58	99,62	2,36	67,35	32,70	100,05	2,05	—
20% HCl	0,0554	0,0173	31,23	0,0128	69,46	30,50	99,96	2,28	65,82	34,14	99,96	1,92	—
1% $HClO_4$	0,5501	0,2438	44,31	0,0316	70,10	30,00	100,10	2,34	66,84	33,15	99,99	2,01	—
2% $HClO_4$	0,1003	0,0501	49,95	0,030	69,96	30,00	99,96	2,33	66,65	33,34	99,99	2,0	Гексагон. реш. Fe_2Ti $a = 4{,}769$ Å $c = 7{,}445$ Å
0,5% $HClO_4$	0,1111	0,0397	35,73	0,0240	69,95	29,91	99,86	2,33					
0,5% H_2SO_4	0,0453	0,0163	35,98	0,0115	70,20	29,76	99,96	2,35	66,92	33,13	100,05	2,02	—

Результаты рентгеноструктурного анализа выделенных анодных порош-
з подтверждают наличие соединения Fe_2Ti, имеющего гексагональную
іетку с параметрами $a = 4{,}769$ Å, $c = 7{,}745$ Å, $\frac{c}{a} = 1{,}624$ (рис. 3 и 4).

Таблица 4

Баланс продуктов электролиза по отношению к убыли веса анода

	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4
тность тока, а/см²	0,05	0,02	0,1	0,1
ктролит	2% HCl	1% $HClO_4$	2% HCl	0,5% $HClO_4$
сухого анодного порошка, г	0,0509	0,03420	0,1910	0,03970
дено в электролите после выделения зы, г				
. . . .	0,0699	0,02390	0,1719	0,07287
. . . .	0,0044	0,00028	0,0052	0,00143
Сумма	0,1252	0,05838	0,3681	0,11400
Убыль в весе анода	0,1233	0,0578	0,3632	0,1111

Проведенный материально-химический баланс продуктов электролиза
азличных электролитах (при различной плотности тока в процессе опыта)
казал хорошую сходимость результатов по отношению к убыли веса
да (табл. 4).

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Еременко, Титан и его сплавы, Киев, 1955 стр. 217. [2] J. Lamort,
um, 11, 225 (1914). [3] W. Jellinghaus, Zs. anorg. allgem. Chem., 227, 33 (1936).
. Tofaute, A. Büttinghaus, Arch. Eisenhüttenwesen, 12, 33 (1938).
. Witte, H. I. Wallbaum, Zs. Metalckunde, 30, 100 (1938). [6] P. Duwez, J. L. Tay-
, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 188, 1173 (1950). [7] И. И. Корнилов, Н. Г.
рискина, ДАН, 108, № 6, 1083 (1956). [8] Р. Б. Голубцова, Л. А. Машко-
ч, ДАН, 106, № 6, 1011 (1956). [9] Р. Б. Голубцова, Л. А. Машкович,
, 111, № 4, 824 (1956). [10] Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ,
, стр. 65.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИ

М. Г. ГОНИКБЕРГ и Б. С. ЭЛЬЯНОВ

ДИМЕРИЗАЦИЯ МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 VII 1957)

В 1929 г. П. В. Бриджмен и Дж. Б. Конант (1) открыли явление обратим полимеризации масляного альдегида при комнатной температуре и да лении 12 000 атм. Последующими работами (2,3) было установлено, что э реакция инициируется небольшими количествами кислорода и перекисям Полученные полимеры обладают консистенцией от вязкой жидкости воскоподобного вещества и постепенно деполимеризуются при атмосфе ном давлении с образованием исходного альдегида. Скорость деполимер зации в значительной степени зависит от температуры. По данным рабо (3), полимеры можно сохранять в вакууме над хлористым кальцием при в течение продолжительного времени. Полимеры оказались нерастворимы в органических растворителях, что обусловило невозможность определен их молекулярных весов. Не привело к положительным результатам и доба ление к полимеризуемому альдегиду различных реагентов для установл ния природы концевых групп полимерных молекул.

Таким образом, до настоящего времени строение полимеров масляно альдегида и причины их крайней неустойчивости остаются невыясненным Нам представлялось, что для решения этих вопросов следует вначале пытаться получить в условиях сверхвысокого давления низшие полимер масляного альдегида, которые могли бы оказаться доступными для физик химического исследования. В настоящем сообщении излагаются резул таты работы, приведшей к получению неустойчивого димера масляно альдегида.

Экспериментальная часть

В опытах применялся масляный альдегид, который после сушки хл ристым кальцием перегонялся на ректификационной колонке эффективност 30 т.т. (в атмосфере азота, очищенного от кислорода); т. кип. 74,3—74, (748 мм, n_D^{20} 1,3793—1,3801. Соответствующие литературные данные разн речивы (т. кип. 73—77°, n_D^{20} 1,38433 (4); т. кип. 73—74°, n_D^{20} 1,37875 (т. кип. 74,7 (6) и др.). Масляный альдегид, очищенный путем получен бисульфитного соединения и последующего его разложения, обладал те же константами, что и указанные нами выше, однако выход его был чр вычайно низким вследствие протекания процессов конденсации при разл жении бисульфитного соединения растворами едкого натра и карбона натрия.

Методика проведения опытов. Свежеперегнанный м сляный альдегид с помощью шприца заливали под азотом в латунный сил фон емкостью около 2 мл, снабженный длинной отводной трубкой, котор после заполнения сильфона пережимали в двух местах (рис. 1). Затем сил фон погружали до верхнего сгиба трубки в ледяную воду, и отверстие водной трубки запаивали оловом. Запаянный сильфон помещали в мульт катор сверхвысокого давления (см. (7)); в качестве передающей давление ды применялся изопентан. Давление измерялось манганиновым мано- ром, помещенным в канал сосуда высокого давления мультипликатора, очностью до ±100 атм. Сильфон с альдегидом выдерживали под давле- м при комнатной температуре заданное время, после чего снижали дав- ие и извлекали сильфон из мультипликатора.

Методика определения выхода поли- ра. Продукт реакции в количестве около 1,5 г заливали илиндрический стаканчик из дюралюмина (вес стаканчика 0 г, высота 80 мм, внутренний диаметр 10 мм), который под- ивали к пружинным весам. Весы представляли собой спираль вольфрамовой проволоки, которая помещалась в высокой клянной трубке, запаянной с одного конца и снабженной одом для создания вакуума. Точность измерений веса на ужинных весах составляла ±0,005 г. Затем в трубке созда- ся вакуум (остаточное давление 13—18 мм рт. ст.). В резуль- е быстрого испарения оставшегося незаполимеризованным сляного альдегида стаканчик охлаждался до температуры оло —5° (что препятствовало деполимеризации образовав- гося полимера (3)). При этом устанавливалась приблизительно стоянная величина убыли веса в единицу времени, сохраняв- яся до почти полного испарения мономера; затем наклон кривой «вес* — емя» начинал быстро уменьшаться и достигал нового постоянного значе- я. Типичная кривая испарения приведена на рис. 2. Ордината точки *A* кривой «вес— время», соответствующая началу установления постоянной орости испарения после удаления исходного мономера, принималась нами величину выхода полимера в данном опыте.

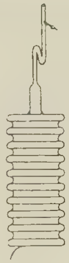


Рис. 1. Запаянный сильфон

Для оценки погрешности метода нами был определен состав искусствен- х бинарных смесей масляного альдегида (n_D^{20} 1,3798) и бутилового эфира масляной кислоты (отвечающего по своей брутто-формуле димеру масляного альдегида) с n_D^{20} 1,4063; n_D^{25} 1,4043 (по лит. данным (8) n_D^{25} 1,4045). Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Рассмотрение табл. 1 приводит к заключению, что применение описанного выше метода позволяет осуществить приближенное определение состава смеси, состоящей из компонентов с сильно различающимися упругостями насыщенного пара и молекулярными весами. Получаемые при этом величины содержания высокомолекулярного компонента оказались несколько завышенными (на 2,5—5%).

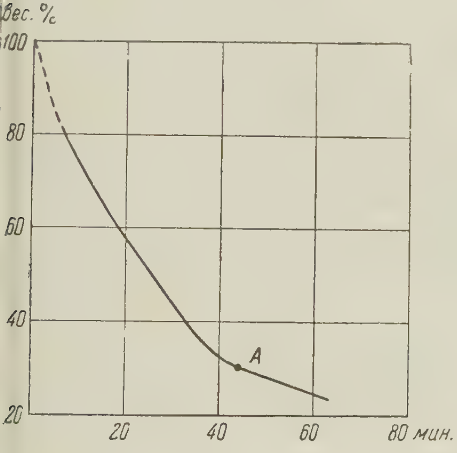


Рис. 2. Кривая испарения полимериза

Результаты исследования. Проведенные нами опыты казали, что при давлениях 5500—6000 атм. из масляного альдегида мож- получить жидкий полимер. Для этого необходимо придерживаться исанной выше методики получения альдегида, заполнения им сильфона запаивания последнего. Опыты, проведенные в условиях, допускавших нтакт альдегида с воздухом, привели в ряде случаев к получению воско- добного продукта. При 3000 атм. полимеризация не наблюдалась. По- ченные жидкие полимеры растворялись в бензоле, что позволило определить их молекулярный вес. Результаты некоторых опытов сведены табл. 2.

---

* Выраженный в процентах от взятой на веси полимера.

Рассмотрение табл. 2 позволяет сделать вывод, что в изученных условия из масляного альдегида образуются полимеры, молекулярный вес которы близок к молекулярному весу димера (144).

Таблица 1

Анализ смеси $C_4H_8O+C_8H_{16}O_2$

Содержание $C_8H_{16}O_2$ в смеси, вес. %		Абсолютная ошибка, %
истинное	найдено	
20	22,5	+2,5
40	45	+5
60	65	+5

На рис. 3 показана зависимость показател преломления полимеризата от содержания нем димера (опыты №№ 2, 4—8 *). Прямая н этом графике проведена в соответствии с предположением об аддитивности n_D^{20} мономера и димера (по весовым долям; n_D^{20} димера приня равным 1,4150). Как видно из рисунка, полученные опытные точки лежат вправо от это прямой, причем отклонения достигают 5% сторону большего содержания димера.

На воздухе при атмосферном давлении полученные полимеры постепенно деполимеризуются. Однако в разбавленном растворе полимера в бензоле вблизи точки затвердевания последнего скорость деполимеризации незначительна. Так, в опыте № 2 молекулярный вес понизился за 47 мин. с 142 до 135 и в опыте № 6 за 33 мин. с 143 до 134, что по существу почти не выходит за пределы погрешности определений.

Таблица 2

Результаты опытов по димеризации масляного альдегида

№ опыта	P, атм	Продолжительность опыта, час	n_D^{20} альдегида	n_D^{20} полимера **	Мол. вес. полимера
1	3000	25	1,3795	Полимеризация не наблюдалась	
2*	5500	24	1,3801	1,4145	142
3*	5500	48	1,3801	1,4221	164
4	6000	23	1,3801	1,4143	137
5	6000	24	1,3793	1,4178	—
6	6000	23	1,3707	—	143
7	6000	21	1,3795	1,4121	—
8	6000	9	1,3800	1,4141	—

* Опыты №№ 2 и 3 были поставлены параллельно в двух мультипликаторах с одним и тем же исходным альдегидом.

** После испарения незаполимеризовавшегося альдегида.

Нами был проведен также опыт для выяснения того, не происходит л значительной деполимеризации полимера масляного альдегида в момен растворения его в бензоле.

Мы смешали димер из опыта № 5 (n_D^{20} 1,4178) с бензолом (n_D^{20} 1,5010) Полученная смесь, содержавшая 32 вес.% димера, характеризовалас n_D^{20} 1,4728; вычислено по аддитивной схеме n_D^{20} 1,4744. Учитывая некотору полимеризацию, протекающую в процессе взвешивания полимера, а также зможный приближенный характер аддитивной схемы, можно утвержть, что сколько-нибудь значительной деполимеризации полимера в момент створения его в бензоле не происходит и что, следовательно, определене нами молекулярные веса полимера близки к истинным.

---

* Выходы полимера в различных опытах значительно отличались друг от друга по-видимому, вследствие того, что нами не была обеспечена полная идентичность характе ристик мономера и условий эксперимента.

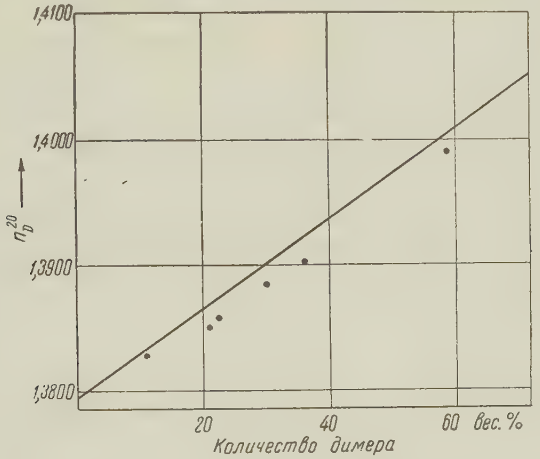


Рис. 3. Зависимость показателя преломления полимеризата от содержания димер. Точками обозначено содержание димера по кривым испарения

Таким образом в настоящей работе впервые получен неустойчивый диер масляного альдегида (при давлениях 5500—6000 атм.) Строение полуенного димера и причины его неустойчивости являются предметом дальейшего исследования.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. W. Bridgman. J. B. Connant, Proc. Nat. Acad. Sci., **15**, 680 (1929). [2] J. B. onant, C. O. Tongberg, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1659 (1930). [3] J. B. Conant, . B. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 628 (1932). [4] J. W. Brühl, Lieb. Ann., **203**, (1880). [5] J. Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg., **36**, 506 (1927). [6] H. Adkins, E. Broderick, J. Am. Chem. Soc., **50**, 500 (1928). [7] В. П. Бутузов, Г. П. Шаовской, М. Г. Гоникберг, Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, № 11, 233 955). [8] J. C. Munch. J. Am. Chem. Soc., **48**, 997 (1926).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИЯ

С. В. ЗАВГОРОДНИЙ и В. И. СИДЕЛЬНИКОВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИФЕНИЛА ПСЕВДОБУТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА $BF_3 \cdot H_3PO_4$

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 VIII 1957)

В развитие прежних исследований в области алкилирования ароматических соединений олефинами в присутствии катализаторов на основе фтористого бора нами изучено взаимодействие дифенила с псевдобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Реакция изучалась при различных молярных отношениях дифенила, псевдобутилена и катализатора без растворителя и в растворителе CCl_4 в интервале температур 50—100°. Исследованиями установлено, что дифенил алкилируется псевдобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 1 — 4 : 1 : 0,2—0,3 при 50—100° с образованием в качестве основных продуктов монобутилдифенилов. При температуре 70° и выше процесс сопровождается изомеризацией псевдобутилена в изобутилен и приводит к получению смеси *п*-втор.-бутилдифенила и *п*-трет.-бутилдифенила. Относительные количества их зависят от температуры и других факторов. Например, при взаимодействии дифенила с псевдобутиленом и $BF_3H_3PO_4$ в молярных отношениях, равных 1 : 1 : 0,2, температуре 70° и скорости введения псевдобутилена 5,5—6 л/час монобутилдифенилы получаются с выходом 46,4% от теоретического. Относительное содержание в смеси вторичного и третичного бутилдифенилов составляет, соответственно, 81 и 19%. Приблизительно с таким же выходом (47,2%) получаются втор.-бутилдифенил и трет.-бутилдифенил при температуре 90°, но относительные их количества в смеси меняются и равны, соответственно, 58 и 42%. При отношении реагентов и катализатора 2 : 1 : 0,2 и температуре 90° монобутилдифенилы образуются с общим выходом 38,8% от теоретического и относительным содержанием в смеси *п*-втор.-бутилдифенила 74% и *п*-трет.-бутилдифенила 26%.

Наиболее благоприятными условиями, при которых монобутилдифенилы получаются с выходом 58 –60% от теоретического и относительным содержанием в алкилате до 92%, являются молярные отношения дифенила, псевдобутилена и $BF_3 \cdot H_3PO_4$, равные 1,75 : 1 : 0,25, температура 90° и скорость введения псевдобутилена 2,5—3 л/час.

Уменьшение катализатора до 0,13 моля при указанных условиях понижает выход монобутилдифенилов до 32%. Увеличение количеств дифенила до 3 и 4 молей на моль псевдобутилена также снижает выход монобутилдифенилов до 19 —29%, но при этих условиях практически отсутствуют в алкилате полибутилдифенилы. При употреблении реагентов и катализатора в отношении 1 : 1 : 0,2 монобутилдифенилы получаются с выходом 43—45% и полибутилдифенилы 7—8% от теоретического.

Алкилирование дифенила псевдобутиленом в растворителе CCl_4 протекает очень медленно и при молярных отношениях реагентов и катализатора 1 : 1 : 0,15; 1: 1 : 0,3; 3 : 1 : 0,3 дает монобутилдифенилы с выходом, соответственно, 12, 14 и 18% от теоретического.

Экспериментальная часть

Дифенил, необходимый для реакции, представлял собой продажный епарат с т. пл. 70°. Псевдобутилен выделялся из псевдобутилен-дивинивой фракции производства СК путем полимеризации дивинила металличеим натрием. Перед употреблением очищался от следов изобутилена про- сканием через колонку с 68% серной кислотой и сушился хлористым льцием.

Реакция проводилась аналогично алкилированию бензола псевдобутиином ([1]). При температуре до 70° применялся растворитель из расчета 0 мл CCl_4 на моль дифенила. После введения определенных количеств евдобутилена реакционная смесь перемешивалась при той же темпера- ре в течение 2 час. и оставлялась на некоторое время при комнатной мпературе. Затем углеводородный слой промывался водой, 5% раствором ды, снова водой, сушился хлористым кальцием и перегонялся. При атмо- ерном давлении испарялся растворитель CCl_4, а остаток перегонялся вакууме из колбы Фаворского. Почти во всех опытах вначале отгонялось большое количество никзомолекулярных полимеров олефина. Продукты килирования перегонялись на фракции, выкипающие в пределах от 7 до ° после предварительного отделения дифенила. В перегоннсй колбе всегда тавалось от 0,1 до 1 г темно-коричневого цвета вязкого масла.

Таблица 1

Алкилирование дифенила псевдобутиленом в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$

Взято для реакции, г			Молярные соотношения реагентов и катализатора	Температура реакции, °С*	Скорость введения бутилена, л/час	Получено монобутилдифенилов				
дифенила	псевдобутилена	$BF_3 \cdot H_3PO_4$				г	% от теории	т. кип., °С (мм рт. ст.)	n_D^4	d_4^{20}
38,50	16,27	6,21	1 : 1 : 0,15	65	3,5—4	7,59	12,3	119—129/2	1,5700	0,9748
154	58,3	33,20	1 : 1 : 0,2	70	5,5—6	101,4	46,4	124—142/3	1,5756	0,9730
38,48	14,92	8,31	1 : 1 : 0,2	90	4,5—5	24,79	47,2	136—143/3	1,5740	0,9724
38,50	16,97	12,47	1 : 1 : 0,3	55	4,5—5	9,00	14,2	113—128/2	1,5638	0,9618
38,56	8,29	4,18	1,75 : 1 : 0,13	90	2,5—3	10,10	32,5	139—146/3	1,5710	0,9741
38,50	8,27	6,20	1,75 : 1 : 0,25	50	1	4,62	15,0	108—119/1	1,5690	0,9734
38,57	8,19	6,21	1,75 : 1 : 0,25	90	2	17,78	57,9	126—143/3	1,5728	0,9736
38,86	8,73	8,33	1,75 : 1 : 0,3	90	2,5—3	19,42	59,3	121—140/3	1,5729	0,9738
154	30,00	16,60	2 : 1 : 0,2	90	5,5—6	43,56	38,8	152—162/8	1,5730	0,9709
38,50	6,45	6,20	2 : 1 : 0,3	100	1	9,10	37,6	135—148/3	1,5720	0,9646
38,56	7,07	8,31	2 : 1 : 0,4	90	2,5—3	10,09	38,4	160—182/9	1,5728	0,9758
58,00	7,38	6,21	3 : 1 : 0,3	60	2,5—3	5,07	18,3	141—154/7	1,5672	0,9682
58,07	7,27	6,23	3 : 1 : 0,3	90	2	6,4	23,5	158—160/8	1,5750	0,9768
38,50	5,37	6,28	3 : 1 : 0,4	80	0,5—1	9,00	44,7	112—125/2	1,5672	0,9736
76,80	7,26	6,22	4 : 1 : 0,3	90	0,5—1	7,91	29,1	160—186/9	1,5713	0,9720

* Колебания температуры ±2.

Из фракций, соответствующих бутилдифенилам, при стоянии обычно кристаллизовывался *п*-трет.-бутилдифенил, который отделялся от жидго *п*-втор.-бутилдифенила путем фильтрования.

Для выделения чистых продуктов бутилдифенильные фракции из нескольх опытов смешивались и перегонялись на ректификационной колонке фективностью 20—25 т. т. Относительное содержание в смеси вторичного третичного бутилдифенилов устанавливалось путем перегонки алкилата ределенных опытов отдельно. При этом, *п*-трет.-бутилдифенил перего- лся в пределах 1° и сразу кристаллизовался, а затем при той же темпе- туре или на 1—2° выше перегонялся *п*-втор.-бутилдифенил. Из полибу- лдифенилов пока не удалось выделить определенные продукты. Наиболее рактерные опыты суммированы в табл. 1.

п-Втор.-бутилдифенил представляет собой бесцветную жи
кость, почти без запаха. Содержит следы *п*-трет.-бутилдифенила. Т. ки
117,5°/2 мм; d_4^{20} 0,9762; n_D^{20} 1,5718; MR_D 71,52, выч. 68,87.

Найдено %: M 208,0; 213,2
$C_{16}H_{18}$. Вычислено %: M 210,1

Монобромид *п*-втор.-бутилдифенила, полученный бр
мированием углеводорода в CCl_4 в присутствии железных опилок с выход
82%, представляет собой бесцветные кристаллы. Перекристаллизованн
из спирта имеет т. пл. 98—99°.

Найдено %: Br 27,93; 28,13
$C_{16}H_{17}Br$. Вычислено %: Br 27,66

Автоокисление *п*-втор.-бутилдифенила. В стекля
ную колонку, со впаянным фильтром Шотта, помещалось 24,3 *г* (0,1 мол
углеводорода, 0,4 мг резината марганца, 14 мг NaOH, и через смесь в теч
ние нескольких часов пропускался воздух во скоростью 0,1—0,2 л/ми
Затем было добавлено 3% гидроперекиси изопропилбензола, и пропускан
воздуха продолжалось. Через 32 часа концентрация гидроперекиси в раств
ре, определенная йодометрически, достигла 22%.

Расщепление гидроперекиси. К 0,1 г BaO_2 и 3 капл
79% H_2SO_4 при 0° и непрерывном перемешивании по каплям прибавле
10 г 16,2% гидроперекиси *п*-втор.-бутилдифенила. Затем дополнитель
внесено 3 капли H_2SO_4, и продолжалось перемешивание. При этом сме
нагревалась до 50%. При охлаждении до комнатной температуры из н
выпал обильный осадок. Реакционная масса обрабатывалась 10% раств
ром NaOH, щелочной раствор отделялся и подкислялся соляной кислото
Получено 1,13 г, или 99,3% теоретического выхода, *п*-оксидифенила, котор
после двухкратной перекристаллизации из бензола имел. т. пл. 163—16
Литературные данные (²) т. пл. 164—165°. Метиловый эфир полученно
п-оксидифенила имел т. пл. 87—88°. Литературные данные (³) т. пл. 90°.

п-Трет.-бутилдифенил представлял собой бесцветные пл
стинки с т. пл. 50—51,5° (из спирта). Литературные данные (¹) т. пл. 5
При перегонке алкилата из колбы Фаворского на широкие фракции пе
гоняется вместе с *п*-втор.-бутилдифенилом и выкристаллизовывается
него при стоянии. На ректификационной колонке мощностью 20—25 т.
перегоняется при 112—113°/1 мм при 146—147°/5 мм и сразу кристалл
зуется. Проба смешения этого продукта с *п*-трет-бутилдифенилом, получе
ным алкилированием дифенила изобутиловым спиртом (¹), на дает депр
сии точки плавления.

Монобромид *п*-трет.-бутилдифенила, полученн
путем бромирования углеводорода в CCl_4 в присутствии железных опил
представляет собой бесцветные, без запаха кристаллы с т. пл. 132— 1

Найдено %: Br 27,85; 28,03
$C_{16}H_{17}Br$. Вычислено %: Br 27,66

Воронежский
государственный университет

Поступило
5 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Завгородний, Л. С. Швецова, Б. С. Хромых, ЖОХ, **26**, 2
(1956). [2] Beilstein, **6** 1923. 674, [3] Справочник химика, **2**, 1951. [4] И. А. Ром
дан, В. К. Берзиня, ЖОХ, **25**, 282 (1955).

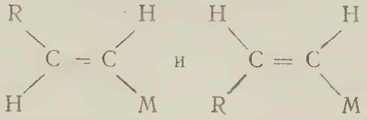
Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ и П. КНОЛЛЬ

ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОХИМИИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ У ОЛЕФИНОВОГО АТОМА УГЛЕРОДА С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПНОГО МЕТОДА

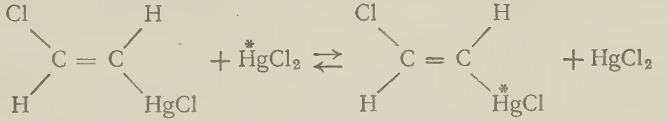
Один из нас и А. Е. Борисов (¹), изучая обмен металла в ряду стереоизомерных металлоорганических соединений типа

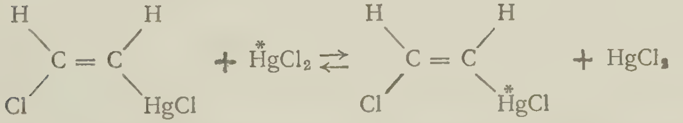


установили следующее правило: электрофильные и гомолитические реакции обмена у олефинового углерода проходят с сохранением цис- и транс-конфигурации.

В настоящей работе, применив изотопный метод, мы получили прямое доказательство справедливости указанного правила.

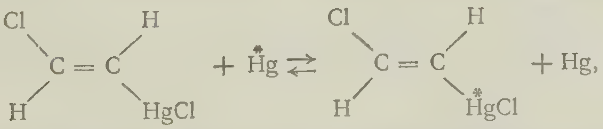
В качестве примеров электрофильных реакций мы изучили взаимодействие транс- и цис-β-хлорвинилмеркурхлоридов с сулемой, меченной радиоактивной ртутью Hg^{203}. Реакции проводились в ацетоновом растворе на холоду. В обоих случаях нами констатировано быстрое (менее, чем в 5 мин.) установление изотопного равновесия и строгое сохранение при этом исходной стереохимической конфигурации хлорвинильной группы:


(1)


(2)

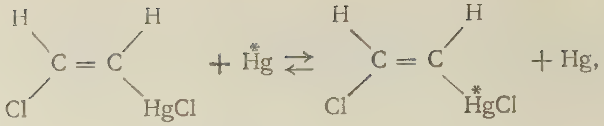
В качестве примеров гомолитических реакций мы изучили взаимодействие металлической ртути, меченной Hg^{203}, с транс- и цис-β-хлорвинилмеркурхлоридами, а также с бис-транс- и бис-цис-β-хлорвинилртутью*.

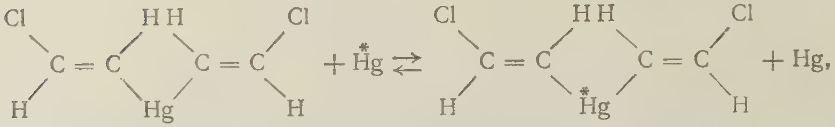
Все четыре ртутноорганические соединения легко реагируют в ацетоне на холоду с мелкораздробленной металлической ртутью. Изотопное равновесие устанавливается за несколько часов. Все эти реакции протекают с полным сохранением стереохимической конфигурации хлорвинильной группы:

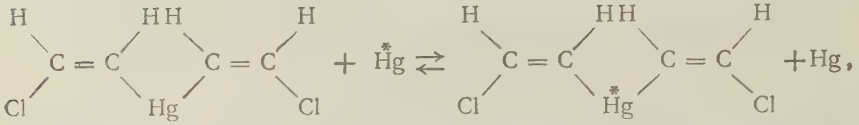

(3)

---

[*] Возможность протекания реакций изотопного обмена металлической ртути с симметричными ртутноорганическими соединениями и ртутноорганическими солями ароматического и жирного рядов была установлена нами ранее (²).


(4)


(5)


(6)

При взаимодействии металлической ртути с транс и цис-β-хлорвинилмеркурхлоридами наряду с реакцией изотопного обмена протекает также побочная реакция с образованием каломели и ацетилена:

$$Cl-CH=CH-HgCl+Hg \rightarrow H-C\equiv C-H+Hg_2Cl_2^{*}. \qquad (7)$$

Здесь мы имеет, таким образом, типичный пример двойственной реакционной способности, столь характерной для всех β-хлорвинильных металлоорганических соединений.

Если результаты изотопного обмена бис-транс- и бис-цис-β-хлорвинилртути с металлической ртутью (реакции (5) и (6)) являются прямым доказательством сохранения стереохимической конфигурации при этих реакциях, то результаты реакций (1) — (4) нуждаются в дополнительном обсуждении.

И. П. Белецкой, Р. Е. Мардалейшвили и одним из нас (3) при изучении кинетики симметризации эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты аммиаком показано, что эта реакция протекает в две стадии**:

(а) $2R-HgX \rightleftarrows R_2Hg+HgX_2$

(б) $HgX_2+2NH_3 \rightleftarrows HgX_2\cdot(NH_3)$

Если в изученных нами реакциях (1) — (4) равновесие подобного рода

$$2ClCH=CH-HgCl \rightleftarrows (ClCH=CH)_2Hg+HgCl_2 \qquad (8)$$

играет сколь-либо существенную роль, то и бис-β-хлорвинилртуть и сулема будут вступать в реакцию изотопного обмена с $\overset{*}{Hg}$ и $\overset{*}{Hg}Cl_2$ соответственно. Наблюдаемая же нами стереохимия реакций (1) — (4) была бы результатом не одного, а нескольких процессов. Мы установили, однако, специальными опытами, что бис-β-хлорвинилртуть отсутствует в реакционной смеси даже в случае реакций (3) и (4), т. е. тогда, когда избыток металлической ртути, легко превращающей сулему в каломель, должен был бы способствовать сдвигу равновесия (8) вправо с образованием заметных количеств симметричного ртутноорганического соединения.

Таким образом, можно утверждать, что реакции (1) — (4) идут не через равновесие, а $\overset{*}{Hg}Cl_2$ и $\overset{*}{Hg}$ непосредственно реагируют с β-хлорвинилмеркурхлоридами. В связи с этим полученные нами результаты являются прямым подтверждением сохранения конфигурации у олефинового атома углерода при электрофильных и гомолитических реакциях замещения.

---

* Специальными опытами показано, что каломель, меченная Hg^{203}, в наших условиях, не вступает в реакцию изотопного обмена с β-хлорвинилмеркурхлоридами.

** Изучая симметризацию ртутноорганических солей под действием KJ, Уитмор (4) пришел к выводу, что эта реакция также протекает через равновесие.

Экспериментальная часть

1. **Взаимодействие транс-β-хлорвинилмеркурлорида с сулемой, меченной Hg^{203}.** В мерной колбе на 25 мл астворено при 23° в ацетоне 0,1488 г (0,0005 мол.) транс-β-хлорвинилмерурхлорида с т. пл. 122° и 0,1359 г (0,0005 мол.) сулемы, меченной Hg^{203}. аствор перенесен в чашку для упаривания и испарен на холоду досуха од струей воздуха. Для отделения хлорвинилмеркурхлорида от сулемы садок растворен в 50 мл эфира, и сулема экстрагирована из эфира пятью орциями (по 50 мл) насыщенного водного раствора хлористого натрия. фирный раствор хлорвинилмеркурхлорида испарен на холоду, осадок ысушен в эксикаторе над смесью хлористого кальция и едкого натра*. осле перекристаллизации из ацетона транс-β-хлорвинилмеркурхлорид меет т. пл. 120°. Смешанная проба плавления с заведомым транс-β-хлорвиилмеркурхлоридом: 121°. Перед исследованием на радиоактивность ранс-β-хлорвинилмеркурхлорид дважды перекристаллизовывался из ацеона. Изотопный обмен прошел на 99%**.

2. **Взаимодействие цис-β-хлорвинилмеркурхлоида с сулемой, меченной Hg^{203}.** В мерной колбе на 25 мл расворено при 23° в ацетоне 0,1484 г (0,0005 мол.) цис-β-хлорвинилмеркурхлоида с т. пл. 78° и 0,1355 г (0,0005 мол.) сулемы, меченной Hg^{203}. Раствор еренесен в чашку для упаривания и упарен на холоду досуха под струей оздуха. Твердый остаток экстрагирован (дважды по 20 мл) четыреххлоистым углеродом. Раствор цис-β-хлорвинилмеркурхлорида отфильтрован упарен досуха. Цис-β-хлорвинилмеркурхлорид перекристаллизован из цетона. Т. пл. 79°. Смешанная проба плавления с заведомым цис-β-хлорвиилмеркурхлоридом: 78° (с заведомым транс-β-хлорвинилмеркурхлоидом: 92°)***. Изотопный обмен прошел на 92%.

3. **Взаимодействие транс-β-хлорвинилмеркурлорида с металлической ртутью, меченной Hg^{203}.** колбе на 200 мл, снабженной обратным холодильником, пипеткой для тбора проб и мешалкой Витта (3000±200 об/мин) перемешивался раствор ранс-β-хлорвинилмеркурхлорида в ацетоне (концентрация 0,05 мол/л) металлическая ртуть (40-кратный грамм-эквивалентный избыток). Через есколько минут после начала перемешивания наблюдалось образование аломели и ацетилена. Пробы для определения радиоактивности отбирались ерез определенные промежутки времени с таким расчетом, чтобы общее оличество отобранного в виде проб раствора не превышало 10% от взятого реакцию.

а. Проведение реакции при 23°:

Время обмена, час.	0,58	1,33	2,33	4,42	6,17
Процент обмена	7	24	31	53	64

Т. пл. исходного вещества 122°. Т. пл. транс-β-хлорвинилмеркурхлоида, выделенного из реакционной смеси, 119°. Смешанная проба плавлеия с заведомым транс-β-хлорвинилмеркурхлоридом: 120°.

---

* Разделение смеси хлорвинилмеркурхлорида и сулемы может быть также осуществле с помощью четыреххлористого углерода, в котором ртутноорганическое соединение расоряется, а сулема практически нерастворима.

** Измерение радиоактивности препаратов, содержащих Hg^{203}, проводилось на уставке Б-2 с помощью торцовых счетчиков МСТ-17. Препараты наносились (путем накапыния растворов) на фильтры диаметром 20 мм, покрывались лаком из органического стекла г плексигласа на 200 мл дихлорэтана) и высушивались. Завернутые в кальку препараты пощались в центре между окнами двух счетчиков МСТ-17, закрепленных на штативе в свинвом домике ИФХ-2 и подключенных параллельно к катодному повторителю БГС. Во всех учаях ошибка опытов составляет 5—10%.

*** Кривая зависимости температур плавления смесей цис- и транс-β-хлорвинилмеркуроридов от их состава не имеет минимума (линейная зависимость).

б. Проведение реакции при 35°

Время обмена, час.	1,00	1,33	1,66	2,00	2,50	3,75
Процент обмена	39	60	65	82	98	97

Т. пл. исходного вещества 122°. Т. пл. после реакции 119°. Смешанная проба плавления с заведомым транс-β-хлорвинилмеркурхлоридом: 120°.

4. **Взаимодействие цис-β-хлорвинилмеркурхлорида с металлической ртутью, меченной Hg^{203}.** При проведении реакции цис-β-хлорвинилмеркурхлорида и металлической ртути, меченной Hg^{203}, в условиях предыдущего опыта получены следующие результаты.

а. Проведение реакции при 23°:

Время обмена, час.	0,42	1,08	2,00	3,50	4,50
Процент обмена	8	18	26	36	74

Исходный цис-β-хлорвинилмеркурхлорид плавится при 79°, после реакции— при 77°. Смешанная проба с заведомым цис-β-хлорвинилмеркурхлоридом плавится при 78°.

б. Проведение реакции при 35°:

Время обмена, час.	0,25	0,58	0,92	1,16	1,42
Процент обмена	24	36	54	55	65

Исходное вещество плавится при 79°, после реакции — при 76°. Смешанная проба с заведомым цис-β-хлорвинилмеркурхлоридом плавится при 77°.

5. **Взаимодействие бис-транс-β-хлорвинилртути с металлической ртутью, меченной Hg^{203}.** Реакция бис-транс-β-хлорвинилртути (0,05 *M* ацетоновый раствор) с металлической ртутью (40-кратный грамм-эквивалентный избыток), меченной Hg^{203}, проводилась в условиях опытов 3 и 4.

а. Проведение реакции при 23°:

Время обмена, час.	2,25	6,58	7,83	10,50
Процент обмена	20	48	61	71

Т. пл. исходного вещества: 62°. Т. пл. после реакции: 61°.

б. Проведение реакции при 35°:

Время обмена, час.	1,25	2,25	3,66	5,25	6,25	9,25
Процент обмена	55	65	85	96	90	100

Т. пл. исходного вещества 64°. Т. пл. после реакции 63°.

6. **Взаимодействие бис-цис-β-хлорвинилртути с металлической ртутью, меченной Hg^{203}.** В условиях предыдущего опыта проведена при 23° реакция бис-цис-β-хлорвинилртути (жидкость) с металлической ртутью, меченной Hg^{203}. Через 8 час. обмен проходит на 90%. И до и после реакции бис-цис-β-хлорвинилртуть при взаимодействии с сулемой дает чистый цис-β-хлорвинилмеркурхлорид.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, ДАН, **60**, 67 (1948); A. N. Nesmejanow, Hauptjahrestagung 1954 (Tagungsber. Chem. Ges. DDR), Berlin, Akademi Verlag, 1955, S. 34; A. N. Nesmejanov, A. E. Borisov, Tetrahedron, **1**, 15 (1957). [2] О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, У Ян-цей, Т. А. Смолина, П. Кнолль, Тр. Всесоюзн. научно-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Изд. АН СССР, 1957. [3] О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, **116**, 9 (1957). [4] F. C. Whitmore, R. F. Sobatzki, J. Am. Chem. Soc., **55**, 112 (1933).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИЯ

Д. ПАВЛОВ и Д. ЛАЗАРОВ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ В РАСТВОРАХ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 VII 1957)

В 1948 г. Уест, Диин и Бреда (1) сообщили данные о полярогра-
еском поведении 30 ионов в фтористых растворах. Ими приведена
дующая краткая характеристика сурьмы: «имеет волну с потенциалом
уволны $\pi_{1/2} = -0{,}683$ в при pH $= 3 - 4{,}4$. Константа предельного
а — 5,91. Предполагается восстановление Sb^{+++} до Sb^0. Волна хорошо
ажена, хотя наблюдается и предволна, что дает основание предполо-
ь существование равновесной формы сурьмянистого комплекса». Принимая
нимание это сообщение, а также тот факт, что ион фтора имеет неболь-
радиус и дает стабильные комплексы с многими ионами, мы зада-
ь целью исследовать поведение Sb^{+++} в растворах NaF и установать
актер получаемых комплексов.

Все полярографические исследования проводились на полярографе
ровский V-301» при температуре $25{,}00 \pm 0{,}02°$. pH определялось
помощи потенциометра ЛП-5 с хингидронным или стеклянным элект-
ом. Постоянство ионной силы обеспечивалось при помощи 0,5 *M* KCl.
ользовались буферные растворы на основе HCl/KCl и CH_3COOH/NH_4OH.
Исследования проводились параллельно двумя способами: 1) при по-
нной общей концентрации F^- изучалась зависимость $\pi_{1/2}$ от pH ра-
ора; 2) при постоянном pH исследовались изменения $\pi_{1/2}$ в зависимости
концентрации F^-. В обоих случаях концентрация Sb^{+++} сохранялась
оянной. Обе серии опытов показали, что во всем интервале значений
от 1 до 14 Sb^{+++} связаны различным образом в комплексах. При
ениях pH от 1 до 3 Sb^{+++} свободны; при pH от 3—6 получается
ристый комплекс сурьмы, который разлагается в интервале pH от 6
8; выше pH 8 получаемые комплексы не содержат F^-; при pH > 13
полярограмме наблюдаются анодная и катодная волны. Эти исследо-
ия дали нам основание разбить всю область значений pH на три части.

Комплексы Sb^{+++} в кислых растворах NaF

Результаты некоторых серий опытов графически представлены в коор-
атах — $\pi_{1/2}$, pH на рис. 1. В других опытах было установлено, что
ой области pH (от 3 до 6) ток — диффузионный и строго подчиняет-
уравнению Ильковича.

Чтобы определить состав и константу нестойкости получаемого ком-
кса, необходимо вычислить активность ионов фтора. В кислых раство-
устанавливаются равновесия: $F^- + H^+ = HF$ $(K_1 = 6{,}89 \cdot 10^{-4})$ и
$+ F^- = HF_2^-$ $(K_2 = 0{,}32)$. Имея в виду, что часть F^- связана с Sb^{+++}
омплексе (принимаем, что комплекс содержит $6F^-$), можно написать
общей концентрации ионов фтора $F^-_{об}$ уравнение

$$F^-_{об} = a_{F^-} + \frac{a_{F^-} \cdot a_{H^+}}{K_1} + 2\,\frac{a_{H^+} \cdot a^2_{F^-}}{K_1 \cdot K_2} + 6Sb^{+++}.$$

По этому уравнению производились вычисления a_{F^-}, когда в раствор получался фтористый комплекс сурьмы.

На рис. 2 приведена зависимость $\pi_{1/2}$ от $-\lg a_{F^-}$. Полученная прям хорошо выражается уравнением $\pi_{1/2} = -0{,}950 - 0{,}120 \lg a_{F^-}$. Из углов го коэффициента этого уравнения мы определили, что состав комплек соответствует $[SbF_6]^{---}$, а из отрез нашли константу нестойкости K_c $= 10^{36-}$. Опыт показал, что этот ко плекс стабилен до тех пор, пока с ношение $a_{OH^-} / a_{F^-} = 10^{-8}$, после че начинается его гидролиз. Черные точ на рис. 1 и 2 отвечают пробам, которых это соотношение выш Следовательно, комплекс ти $[SbF_6]^{---}$ стабилен до максимума кривых $\pi_{1/2}$, pH (рис. 1).

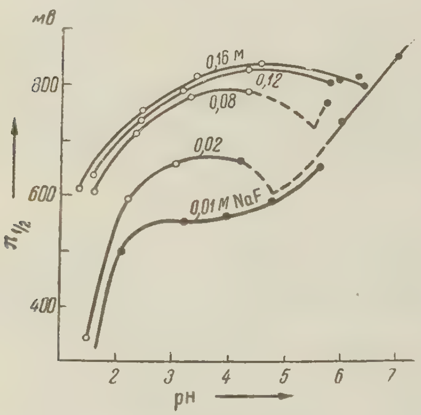


Рис. 1. Изменение $\pi_{1/2}$ в зависимости от pH при постоянной общей концентрации NaF (величина $\pi_{1/2}$ измерялась относительно насыщенного каломельного электрода). Ионная сила для всех проб $\mu = 0{,}3$. Светлые точки отвечают пробам, для которых $-\lg a_{F^-} + pH < 6$, а черные $-\lg a_{F^-} + pH > 6$

Комплексы Sb^{+++} в средн щелочной области

Эта область начинается с разл жения $[SbF_6]^{---}$ и кончается в щел ной среде (до pH 11—12). В эт интервале получаются в нестабильн форме несколько комплексов. Исс дование интервала значений pH от до 8 не дало однозначных резуль тов для $\pi_{1/2}$, но при всех случаях блюдался минимум этих кривых (рис.

В области pH от 8 до 11 на полярограмме различаются две волн основная II и предволна I (рис. 3).

Предволна исчезает при стоянии или нагревании раствора, при получается белый осадок. Кроме того, она не зависит от концентра F^- и при изменении pH смещается к более отрицательным значениям по уравнению $\pi_{1/2} = -1{,}100 - 0{,}060 \lg a_{OH^-}$ (рис. 4, *I*). Угловой коэффициент этого уравнения показывает, что в комплексе участвуют 3 группы OH^-. Так как комплекс сурьмы должен содержать больше, чем 4 аденда, мы допускаем, что остальные координационные места заняты другими молекулами или ионами. Проведенные опыты показали, что F^-, Cl^- и NH_3 не участвуют в строении комплекса. Следовательно, можно предположи что образовался гидроксикомплекс $[Sb(OH_2)_{p-3}(OH)_3]$, который при ст нии отщепляет воду и осаждается в виде $Sb(OH)_3$. Константа нестой сти этого комплекса $K_c = 2{,}7 \cdot 10^{-44}$.

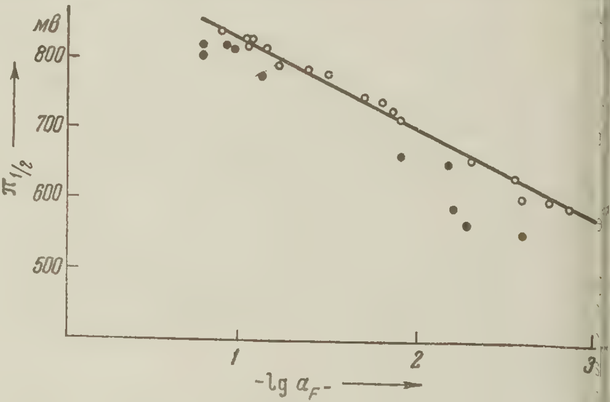


Рис. 2. Зависимость $\pi_{1/2}$ волны Sb^{+++} от $-\lg a_{F^-} \cdot \pi_{1/2}$ в тервале pH от 3 до 6 не зависит от pH растворов. ные точки отвечают пробам, для которых $-\lg a_{F^-} + pH$ светлые $-\lg a_{F^-} + pH < 6$

Основная волна также уменьшается по высоте, но гораздо мед- ннее, причем меняется и pH растворов. $\pi_{1/2}$ не зависит от концентра- ии F^-, Cl^- и NH_3 и при изменении pH смещается к более отрицательным

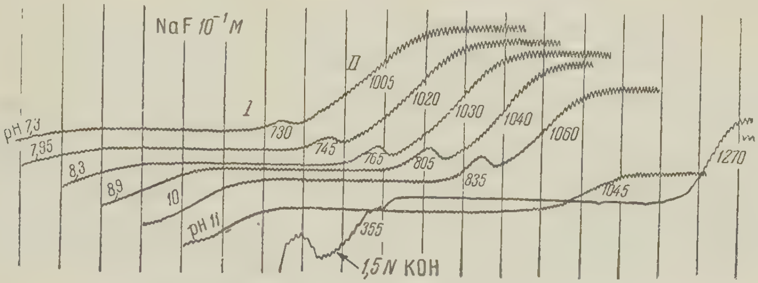


Рис. 3. Полярограмма гидрооксикомплексов Sb^{+++} в свежеприготовленных растворах. $\pi_{1/2}$ зависит от pH; $1 \cdot 10^{-3}$ M $SbCl_3$; буферные растворы CH_3COOH / NH_4OH. I — предволна, II — основная волна. Самая нижняя кривая снята в растворе 1,5 N KOH и имеет анодную и катодную волну ($\pi_{1/2}$ измерялся относительно н. к. э.)

начениям по уравнению $\pi_{1/2} = -1{,}150 - 0{,}020 \lg a_{OH^-}$ (рис. 4, II). Это равнение дает основание предполагать следующий состав комплекса:

$$[Sb(OH_2)_{p-1}(OH)]^{++}, \qquad K_c = 10^{-46}.$$

После стояния растворов характер полярографической волны меняет- я. Она поднимается более круто, а зависимость $\pi_{1/2}$ от pH выражается рямой по уравнению $\pi_{1/2} = -1{,}180 - 0{,}040 \lg a_{OH^-}$ (рис. 4, III). В этом случае полученный комплекс имеет состав: $[Sb(OH_2)_{p-2}(OH)_2]^+$, $K_c = 10^{-47}$. Этих же результатов можно достичь, если растворы предварительно подогреть. При стоянии растворов осадок непрерывно увеличивается и высота волны уменьшается. Это происходит быстрее в более щелочных растворах (при pH выше 12).

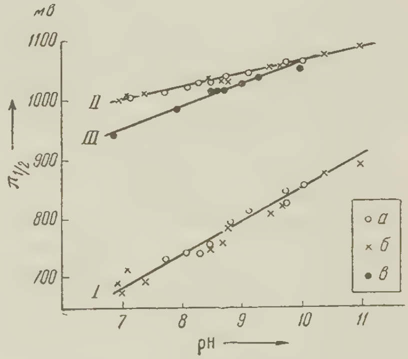


Рис. 4. Изменение $\pi_{1/2}$ гидрооксикомплексов Sb^{+++} в зависимости от pH раствора. а — растворы, содержащие 0,02 N NaF, б — растворы, содержащие 0,2 N NaF, в — те же растворы через 48 час. Для I $\pi_{1/2} = -1{,}100 - 0{,}060 \lg a_{OH^-}$, для II $\pi_{1/2} = -1{,}150 - 0{,}020 \lg a_{OH^-}$, для III $\pi_{1/2} = -1{,}180 - 0{,}040 \lg a_{OH^-}$

Исследование поведения Sb^{+++} в сильнощелочных средах

Эта область начинается с растворения осадка $Sb(OH)_3$, что связано с получением щелочной соли метасурьмянистой кислоты. В сильно щелочных растворах, pH 14, получается хорошо выраженная катодная волна при $\pi_{1/2} = -1{,}270$ в и анодная волна при $\pi_{1/2} = -0{,}355$ в, деформируемая своеобразным максимумом. Высоты двух волн относятся между собою, как 3 : 2 (рис. 3).

Катодная волна аналогична описанной Качирковой (²) и Кольтгоффом и Лингейном (³) волне в 1N NaOH. Так как концентрация F^- на нее не влияет, очевидно, что электродный механизм один и тот же $SbO_2^- + 2H_2O + 3e = Sb^0 + 4OH^-$.

Анодная волна по виду и по значению $\pi_{1/2}$ аналогична отмеченной Коци (⁴) в щелочных растворах тартарата ($\pi_{1/2} = -0{,}360$ в). Так как в отсутствие F получились те же результаты, мы предполагаем анодную реакцию:

$$SbO_2^- + 2OH^- = SbO_3^- + H_2O + 2e.$$

Механизм превращения отдельных комплексных форм Sb^{+++} при изменении pH раствора

В сильнокислой среде (до pH 2—3) ионы F^- связаны в виде HF и HF_2^-, а Sb^{+++} свободны. При повышении pH, активность F^- возрастает и создаются условия для образования $[SbF_6]^{---}$. Он стоек до тех пор, пока соотношение a_{OH^-} / a_{F^-} не станет равным 10^{-8}, после чего начинается его гидролиз. Прежде всего ионы F^- замещаются молекулами воды, что ведет к образованию $Sb(OH)_p$. Последний участвует в равновесии

$$[Sb(OH_2)_p]^{+++} \rightleftarrows [Sb(OH_2)_{p-1}(OH)]^{++} + H^+,$$

которое в щелочной среде (pH от 8 до 11) сдвинуто вправо. Полученный комплекс нестоек и при стоянии разлагается по схеме

$$[Sb(OH_2)_{p-1}(OH)]^{++} \rightarrow [Sb(OH_2)_{p-2}(OH_2)]^{+} \rightarrow [Sb(OH_2)_{p-3}(OH)_3] \rightarrow Sb(OH)_3 \downarrow .$$

Поэтому в свежеприготовленных растворах наблюдаются большие количества $[Sb(OH_2)_{p-1}(OH)]^{++}$ и ничтожные $[Sb(OH_2)_{p-3}(OH)_3]$. Возможно и наличие небольших количеств $[Sb(OH_2)_{p-2}(OH)_2]^+$, но последний не дает самостоятельной волны, так как величина $\pi_{1/2}$ у него очень близка к таковой у $[Sb(OH_2)_{p-1}(OH)]^{++}$. При стоянии протекает диссоциация с отщеплением воды, причем медленнее всего совершается переход от второй к третьей степени и в растворе уже преобладают измеримые количества $[Sb(OH_2)_{p-2}(OH)_2]^+$, дающего самостоятельную волну.

Наблюдаемые гидро- и гидроксикомплексы нестойки и могут рассматриваться только как промежуточные формы гидролиза $[SbF_6]^{---}$. Они получаются только, если исходить из готового комплекса. Таким образом, присутствие ионов F^- обязательно, хотя они и не принимают непосредственного участия в образовании гидрооксикомплекса.

Химико-технологический институт
София, Болгария

Поступило
21 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. W. West, I. F. Dean, E. I. Breda, Collection, 13, 1 (1948). [2] K. Kacirkowa, Collection, 1, 477 (1929). [3] И. М. Кольтгофф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, М., 1948, стр. 256. [4] D. Cozzi, Anal. Chim. Acta, № 4, 204, 300 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Викт. И. СПИЦЫН, А. В. ЛАПИЦКИЙ,
Р. И. АИСТОВА, Д. НИШАНОВ и В. А. ПЧЕЛКИН

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА МЕЖДУ ТЯЖЕЛОКИСЛОРОДНОЙ ВОДОЙ И НЕКОТОРЫМИ НИОБАТАМИ И ТАНТАЛАТАМИ

В проведенных ранее исследованиях (1-4) по обезвоживанию различных
батов мы изучали характер связанной воды в этих соединениях. Упомя-
ые работы имели своей целью выяснение роли воды в структуре изу-
мых солей, поскольку им приписывается различное строение. Для
батов Сю (5) предложил общую формулу $Me_xH_y[(NbO_3)_{12}(OH)_6]\cdot nH_2O$.
колько иные структуры были описаны в работе Виндмайсера (6):
$_5[(NbO_3)_{12}(OH)_4]\cdot nH_2O$ и $H_{20}[(Nb_3O_{10})_4]$. Строение танталатов, по мне
Яндера (7), описывается формулой $Me_7[Ta(TaO_4)_4]$ и роль воды здесь
учитывается. Халла, Нэт и Виндмайсер (8), исходя из предположения
ждестве строения ниобатов и танталатов, предложили структурную фор-
у $Me_{16}[(Ta_{12}O_{36})(OH)_4]\cdot nH_2O$. На основании рентгенографических
ледований Линдквист (9,10) нашел, что структурной единицей гекса-
батов и гексатанталатов являются ионы $(Ta_6O_{19})^{8-}$ и $(Nb_6O_{19})^{-8}$. В изу-
ных соединениях им не было определено положение воды и катионов.
Все приведенные структуры, кроме упоминаемых в работах Линдквиста,
ой или иной мере описывая поведение солей при нагревании, не касаются
актера связи между центральным атомом и атомами кислорода. По мне-
Новацкого (11) в ниобатах и танталатах связь с кислородом в основном
ерополярная.

Двое из нас, совместно с Васильевым (12), использовали изотопный
ен для изучения структуры одного из важнейших акваполисоединений
ьфрама — паравольфрамата натрия, а также нормального вольфрамата
рия. Нами было решено применить этот метод для изучения строения
оторых ниобатов и танталатов.

Исходные ниобаты и танталаты были получены по описанным ранее ме-
ам (1-3,13). Анализы, произведенные обычным путем, показали следующий
тав солей:

пентатанталат натрия — $6{,}88\ Na_2O\cdot 5Ta_2O_5\cdot 29{,}1H_2O$;
гексатанталат натрия — $3{,}92\ Na_2O\cdot 3Ta_2O_5\cdot 26{,}1H_2O$;
гексаниобат калия — $7{,}04\ K_2O\cdot 6Nb_2O_5\cdot 22{,}0H_2O$;
метаниобат калия — $0{,}96\ K_2O\cdot Nb_2O_5\cdot 4{,}36H_2O$.

Для проведения опытов изотопного обмена применялась вода, обогащен-
по O^{18} (содержавшая 1,28 ат.% O^{18}). Обмен изучался при температуре
с насыщенными растворами перечисленных выше солей. Время обмена
всех опытах было равно 5 час. Растворы исследуемых солей, вследствие
ролиза, имели щелочную реакцию (pH=11—12). Методика проведения
ытов описана в одной из цитированных работ (12).

В табл. 1 приводятся результаты изотопного обмена кислорода между
ой и танталатами натрия вместе с рассчитанными значениями содержа-
O^{18} в растворителе после полного обмена. Как видно из таблицы, в изо-
ный обмен вступает не только кислород связанной воды взятых тантала-

тов, но и весь кислород из их анионов. Кроме того, все найденные величин содержания O^{18} в воде после обмена с танталатом натрия характеризуют заметно более низкими, по сравнению с рассчитанными, значениями. Указа ные отклонения лежат вне пр делов ошибок опыта, посколь ошибка в определении содерж ния O^{18} составляла ±1% от и меряемой величины. Полученн результаты можно объясни фракционированием изотопа ки лорода, направленным в сторо обогащения соли тяжелым из топом кислорода. Подобное я ление отмечалось для параволь рамата натрия ([12]) и некоторы трехвалентных ионов ([14]).

Таблица 1

Изотопный обмен кислорода между тяжелокислородной водой и танталатами натрия. (Содержание O^{18} в исходной воде 1,28 ат. %) (температура 95°)

№ опыта	Взятые количества (г)		Содержание O^{18} в воде после опыта (ат. %)		b/a
	соли	воды	вычислено для полного обмена O^{18} со всем кислородом соли (b)	найдено (a)	
Препарат № 1 — соль 3,92 $Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 26,1H_2O$					
1	0,0630	2,0150	1,27	1,22	1,04
2	0,0609	2,0410	1,27	1,22	1,04
3	0,0647	2,0219	1,27	1,24	1,02
Препарат № 2 — соль 6,88 $Na_2O \cdot 5Ta_2O_5 \cdot 29,1H_2O$					
1	0,0390	2,0184	1,27	1,22	1,04
2	0,0375	2,0373	1,27	1,23	1,03
3	0,0363	1,9866	1,27	1,23	1,03

Как видно из данных табл. в случае гексаниобата и метан обата калия также происход полный обмен кислорода воды-растворителя со связанн водой и с анионами взятых соле Однако при этом не наблюдает обогащения соли тяжелым из топом кислорода. По-видимом менее высокий молекулярный вес ниобатов, по сравнению с танталатам приводит к такому различию. Что касается изученных танталатов, они этом отношении приближаются к акcroполивольфраматам.

Таблица 2

Изотопный обмен кислорода между тяжелокислородной водой и ниобатами калия. (Содержание O^{18} в исходной воде 1,28 ат. %) (температура 95°)

№ опыта	Взятые количества (г)		Содержание O^{18} в воде после опыта (ат. %)			c/a	b/a
	соли	воды	вычислено для полного обмена O^{18}		найдено (a)		
			с водой соли (c)	со всем кислородом соли (b)			
Препарат № 1 — соль $7,04K_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 22,0H_2O$							
1	0,2196	2,0070	1,26	1,23	1,24	1,02	0,99
2	0,2237	2,0165	1,26	1,23	1,22	1,03	1,01
3	0,2296	2,0141	1,26	1,23	1,23	1,02	1,00
Препарат № 2 — соль $0,96K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 4,36H_2O$							
1	0,2385	1,9910	1,26	1,23	1,24	1,02	0,99
2	0,2223	2,0032	1,26	1,23	1,23	1,02	1,00
3	0,2190	1,9439	1,26	1,23	1,23	1,02	1,00

Проведенное исследование показывает, что в изученных соединениях пентатанталате и гексатанталате натрия, гексаниобате и метаниобат калия — все атомы кислорода солей и связанной воды доступны для изо топного обмена с водой-растворителем. Изотопный обмен кислорода межд

й и изученными солями происходит сравнительно быстро и в течение
с. уже достигается равновесие.

Институт физической химии
Академии наук СССР,

овский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

А. В. Лапицкий, В. А. Пчелкин, Викт. И. Спицын, ДАН, **105**, 1262
). [2] А. В. Лапицкий, А. С. Пашинкин, Вестн. МГУ, № 10, 91 (1955).
В. Лапицкий, Викт. И. Спицын, В. А. Пчелкин, Ю. П. Симанов, Журн.
. хим., **1**, 1776 (1956). [4] В. А. Пчелкин, А. В. Лапицкий, Викт. И. Спи-
, Ю. П. Симанов, Журн. неорг. хим., **1**, 1784 (1956). [5] P. Süe, C. R., **203**, 1001
). [6] F. Windmaisser, Öster. Chem. Ztg. **45**, 201 (1942). [7] G. Jander,
ngew. Chem., **41**, 201 (1928). [8] F. Halla, A. Neth, F. Windmaisser, Zs.
t., **104**, 161 (1942). [9] I. Lindqvist, Ark. Kemi, **5**, 247 (1953). [10] I. Lindqvist,
ronsson, Ark. Kemi, **7**, 49 (1954). [11] W. Nowacki, Helv. Chim. Acta, **25**,
1942). [12] Викт. И. Спицын, Р. И. Аистова, В. Н. Васильев, ДАН, **104**,
1955). [13] Викт. И. Спицын, Н. Н. Шаврова, ЖОХ, **26**, 1258 (1956). [14] I. P.
t, H. J. Taube, J. Chem. Phys., **19**, 603 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. ЕГОРОВА, Г. А. АЛИЕВА и В. В. БАЗИЛЕВИЧ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАХАЧКАЛИНСКОЙ НЕФТИ

Махачкалинское месторождение нефти находится на Прикаспийск
низменности в двух километрах к югу от г. Махачкала. Нефть залегает в
счаных пластах чокракско-спириалисовых отложений свиты Г.

Образец отобран 26 IX 1954 г. из скважины № 92.

Физико-химическая характеристика нефти
Элементарный состав исследованной нами нефти следующий (в вес.

C	H	S	N+O
86,36	13,48	0,21	0,08
86,23	13,67		0,08

Содержание C и H определено методом, усовершенствованным в Центра
ном институте авиационных топлив и масел, позволяющим автоматичес
вскрытие ампулы с навеской внутри сжигательной трубки. Определение
держания N произведено по видоизмененному методу Кьельдаля, а сод
жание S — сжиганием в калориметрической бомбе.

Содержание парафина определено ацетон-бензольным методом после ос
бождения образца нефти от смол по методу Маркуссона. Выход бензинов
и керосиновых фракций получен при перегонке по Гадаскину d_4^{20} 0,83

Т. заст., °С	—23,5	Т. пл. парафина, °С	51,0
Содержание, %:		Кокс (по Конрадсону), %	1,57
асфальтенов	0,92	Кислотное число	0,0672
смол акцизных	12,0	Содержание фракций, %:	
смол силикагелевых	6,8	до 200°	27,2
парафина	5,8	до 300°	40,0

Исследование вязкости нефти дало следующие результаты:

Вязкость	при 10°	при 20°	при 30°	при 40°	при 50°
Кинематическая, сст	15,27	8,87	5,47	3,82	1,47
Условная, °Е (пересч.)	2,40	1,66	1,44	1,37	1,05

Определение фракционного состава (по Энглеру) показало следующ

Н. кип. 45°	120°	140°	150°	180°	200°	220°	240°	260°	280°
Объем, мл	12	18	21	26	30	34	38	42	46

Махачкалинская нефть скважины № 92 относится к типу нефтей, сод
жащих большое количество бензиновых фракций (27,2%). Низкая пл
ность, сравнительно низкая смолистость (12% акцизных смол) и ма
содержание кокса по Конрадсону (1,57%) при довольно высоком коли
стве парафина (5,8%) дают основание отнести эту нефть к весьма легким н
тям смешанного основания. В соответствии с ГОСТ нефть относится к ма
сернистым, малосмолистым, парафиновым нефтям.

По общим свойствам нефть близка к другим нефтям Дагестана.

Для получения фракций, необходимых при дальнейшем изучении, п
гнано на приборе Гадаскина около 9 л нефти. Фракции, выкипающие

°, отбирались при атмосферном давлении, а выше 200° — при давлениях -5 мм рт. ст. При отборе легких фракций (до 95°) приемники охлаждались есью льда с поваренной солью. Газ не отбирался.

Бензиновые фракции нефти

Групповой химический состав фракций определялся методом илиновых точек. Удаление ароматических углеводородов производилось серкислотным и адсорбционным методами. В первом случае фракции обрабавались $3^1/_2$ объемами 98—99% серной кислоты в течение 30 мин. Во втом извлечение ароматических углеводородов производилось в стеклянных лонках, заполненных силикагелем марки АСК-100, предварительно высшенным при 150—155°, в течение 5 час. Удаление парафиновых и нафтевых углеводородов с поверхности адсорбента осуществлялось с помощью опентана, а ароматических — с помощью метанола. Изопентан отгонялся фракций на водяной бане в токе CO_2.

Отклонения в величинах анилиновых точек $T_{2(\text{макс})}$, найденных после ароматизации фракции обоими методами, лежали в пределах 0—0,6° абл. 1).

Таблица 1

Групповой химический состав фракции *

Пределы кипения фракций, С°	Выход на нефть, %	d_4^{20}		n_D^{20}		T (макс)		Содержание углеводородов. вес. % *			
										нафтенов	
		исход.	деароматиз.	исходн.	деароматиз.	исходн.	деароматиз.	ароматических	парафиновых	всех	шестичленных
Н. кип. 60	2,7										
60—95	5,1	0,7113	0,7034	1,4109	1,4045	49,9	57,2	$\frac{8,4}{8,8}$	$\frac{53,1}{56,5}$	$\frac{38,5}{34,7}$	15,7
95—122	4,7	0,7461	0,7303	1,4189	1,4108	48,6	60,2	$\frac{13,9}{14,1}$	$\frac{50,0}{51,6}$	$\frac{36,1}{34,3}$	16,7
122—150	4,9	0,7639	0,7489	1,4278	1,4163	50,8	64,1	$\frac{16,8}{17,3}$	$\frac{50,0}{49,9}$	$\frac{33,2}{32,8}$	7,2
150—200	9,9	0,7882	0,7685	1,4381	1,4267	56,2	70,6	$\frac{21,6}{20,6}$	$\frac{50,9}{54,4}$	$\frac{27,5}{25,0}$	

---

* Над чертой — рассчитано по анилиновым коэффициентам ГрозНИИ (1), под чертй — по новым коэффициентам, предложенным П. С. Масловым и В. И. Коноплиной.

Для всех бензиновых фракций характерно высокое (порядка 50%) держание парафиновых углеводородов. Содержание ароматических тоже вольно значительно, причем оно заметно возрастает при переходе от низих фракций к высшим. Содержание нафтенов медленно убывает с увеличением температур кипения фракций. Среди нафтенов преобладают пятичленые. Шестичленные нафтены составляют менее половины всех нафтенов и II фракций и небольшую часть III фракции (если только гемзамещенные иклогексана не содержатся в ней в значительном количестве). Данные содержанию шестичленных нафтенов получены методом каталитической гидрогенизации деароматизированных фракций по Н. Д. Зелинскому ри 300 ±5° над катализатором: 20% Pt + 2% Fe на угле (2).

Полные данные опытов каталитической дегидрогенизации приведены табл. 2.

В соответствии с групповым химическим составом бензин махачкалинкой нефти скважины № 92 относится к бензинам смешанного типа метанофтено-ароматическим. По сравнению с бензинами других дагестанских фтей он содержит более высокий процент ароматических углеводородов.

Таблица 2

Каталитическая дегидрогенизация бензиновых фракций

№ фракции	Пределы кипения фракции, С°	n_D^{20}			T			Содержание гексагидроароматических, %	
		исходн.	дегидриров.	деароматиз.	исходн.	дегидриров.	деароматиз.	исходн.	деароматиз.
I	60—95	1,4045	1,4110	1,3980	57,2	49,0	63,0	15,7	17,3
II	95—122	1,4108	1,4200	1,4090	60,2	53,5	68,0	16,7	19,1
III	122—150	1,4173	1,4215	1,4135	65,0	62,8	69,4	7,2	9,1

Индивидуальный химический состав. Для получе ния качественной характеристики индивидуального химического состав бензина были деароматизированы и перегнаны в колонке (26 т. т фракции 60—95° и 95—122°. Узкие (1—5°) фракции, отобранные в преде лах 60—97°, составили 10,1 об.% на нефть. Равнокипящие и близкие п физическим свойствам погоны объединялись и подвергались анализу п спектрам комбинационного рассеяния.

Спектры фотографировались на 3-призменном стеклянном спектрограф ИСП-51 с камерой $f = 270$ мм. Возбуждающей радиацией служила ртутна линия 4358 Å, выделяемая насыщенным водным раствором азотистокислог натрия. Количественная оценка производилась по общепринятой фотогра фической методике (^{3}) путем сравнения интенсивности линии опреде ляемого компонента с интенсивностью линии стандартного вещества, в ка честве которого был принят метилциклогексан.

В результате исследования во фракциях 60—97° было определено 18 ин дивидуальных углеводородов (табл. 3). Среди них оказались два пара фина нормального строения, восемь изопарафинов, два углеводорода ряд

Таблица 3

Индивидуальные углеводороды бензиновых фракций (по спектрам комбинационного рассеяния света)

Углеводород	Т. кип., °С	Содержание, об. %	
		на фракцию 60—97°	на нефть
2-Метилпентан	60,27		
3-Метилпентан	63,28	6,5—7,8	0,64—0,77
н-Гексан	68,74	16,7—17,8	1,65—1,76
Метилциклопентан	71,81	3,6—4,9	0,36—0,49
2,2-Диметилпентан	79,20	1,8—2,4	0,18—0,24
2,4-Диметилпентан	80,50	1,8—2,4	0,18—0,24
Циклогексан	80,74	3,0—3,6	0,30—0,36
2,2,3-Триметилбутан	80,87	до 0,3	до 0,03
3,3-Диметилпентан	86,07	следы	следы
1,1-Диметилциклопентан	87,85	1,2—1,8	0,12—0,18
2-Метилгексан	90,05	4,4—5,1	0,44—0,50
Транс-1,3-диметилциклопентан	90,77		
Цис-1,3-диметилциклопентан	91,72	9,8—10,1	0,97—1,0
Транс-1,2-диметилциклопентан	91,87	4,7—5,4	0,47—0,53
3-Этилпентан	93,98	до 0,6	до 0,06
н-Гептан	98,43	9,4	0,93
Цис-1,2-диметилциклопентан	99,53	следы	следы
Метилциклогексан	100,93	6,9—7,5	0,68—0,74
	Сумма	70,7—79,1	7,01—7,85

логексана и шесть циклопентановых. Количество этих углеводородов
авляет примерно 71—79% на фракцию. Точные содержания отдельных
зводородов и соотношения между группами их не смогли быть установ-
ы, так как некоторые частоты во фракциях оказались нерасшифрован-
и и отдельные узкие фракции не были анализированы. Так, вследствие
ого объема не изучались фракции: 70—73°, 73—75°, 82—87°. Бла-
ря этому найденное количество циклогексана, например, очевидно не-
ько преуменьшено. То же следует заметить по поводу *н*-гептана и метил-
логексана, которые частично попали в данную фракцию и должны ото-
ться с вышекипящей.

ем не менее, полученные результаты позволяют с несомненностью счи-
, что индивидуальный химический состав махачкалинского бензина
яется типичным для бензина смешанного типа, в котором парафиновые
зводороды преобладают над нафтеновыми.

Поступило
12 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Химический состав нефтей и нефтяных продуктов, 1935. [2] И. А. Мусаев.
Гальперн, ДАН, 88, № 1, 71 (1953). [3] Г. С. Ландсберг, П. А. Ба-
ин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рас-
ия углеводородов. 1956

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИ

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Э. С. ШАПИРО и Л. И. ШМОНИНА

ХЛОРИРОВАНИЕ ДИАЦЕТИЛЕНА

СИНТЕЗ ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 2 VIII 1957)

Реакция галоидирования диацетилена хорошо изучена на примере пр
соединения брома (1). Относительно хлорирования в литературе соотве
ствующих данных нет.

В настоящем сообщении описан разработанный нами способ хлорир
вания диацетилена в среде четыреххлористого углерода при температу
от —30 до —25°. Реакция протекала с образованием жидкого и криста
лического 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. О геометрических изомер
1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2, жидком и кристаллическом, сообща
Мюллер и Хютхер (2). Эти изомеры были ими выделены при исследован
галоидных соединений бутанового ряда, образующихся в качестве п
бочных продуктов при производстве трихлорэтилена. Авторы указали, ч
гексахлорбутены с хлором и бромом не реагируют.

Нам удалось провести дальнейшее хлорирование гексахлорбутенов жи
ким хлором под давлением и при ультрафиолетовом освещении. В услови
большого избытка хлора (4—8 и выше молей) мы не наблюдали хлринолі
и с количественным выходом получали октахлорбутан. Последующее дег
рохлорирование октахлорбутана привело к синтезу гексахлорбутадие
1,3 — продукта, обладающего рядом ценных технических свойств. На сп
соб получения гексахлорбутадиена на основе октахлорбутана (полученно
из других исходных продуктов более многостадийным путем) имеются
тентные указания (3). В другой заявке (4) рекомендуют непрерывный проц
приготовления гексахлорбутадиена на основе гексахлорбутена и хло
Описаны синтезы гексахлорбутадиена из гептахлорбутена (5,6). Получа
его хлорированием полихлорпентанов при высокой температуре и норма
ном давлении (7).

Следует отметить, что отщепление HCl от октахлорбутана в патенте
комендовалось вести при кипячении со спиртовой щелочью. Мы убедили
что это значительно загрязняло гексахлорбутадиен побочными продукта
реакции, ибо он в указанных условиях не инертен. Действительно,
всем недавно было показано (8), что гексахлорбутадиен при кипячении
спиртовыми щелочами вступает в реакцию, замещая хлор на алкоксигру
с образованием перхлорированных виниловых и ортоэфиров. Мы поэто
проводили отщепление HCl от октахлорбутана водноспиртовой щелоч
при температуре не выше 30°.

Экспериментальная часть

Диацетилен получали по известной методике, несколько видоизменен
в нашей лаборатории и подробно описаной ранее (9).

1. Хлорирование диацетилена проводили в приб
с механической мешалкой. В 100 мл четыреххлористого углерода, охл
денного до —50°, пропускали сухой хлор до нужного привеса (в рас

2 — 3-кратный избыток его). Диацетилен из ловушки равномерным
ком азота выдували в реакционную колбу при энергичном перемеши-
нии всей массы. Температуру опыта на протяжении 5—6 час. поддер-
ивали от —30 до —25° и при охлаждении оставляли на ночь. После уда-
ния хлора и растворителя реакционную массу отжатием на стеклянном
льтре разделяли на жидкую и кристаллическую часть. Ниже (табл. 1)
едены результаты некоторых опытов.

Таблица 1

Хлорирование диацетилена

№ ыта	Диацетилен, г	Хлор, г/мол на 1 г/мол диацетилена	Выход продуктов реакции, %			Примечание
			кристаллич.	жидких	всего	
4	6	3,1	63	19	82	Общая продолжительность опытов 25—30 час.
8	5,6	2,7	56,5	23,8	80,3	
0	6,6	4,2	60,3	18,7	79	
3	6,8	3,4	47,6	25,2	72,8	
6	5,7	4,1	58,5	15	73,5	

Как видно из данных табл. 1, общий выход продуктов реакции колеб-
ся в пределах 73—80%, при этом нет прямой зависимости от первона-
льной концентрации хлора. Так же колеблются и выходы кристалличе-
ой и жидкой части (15—25%). Это понятно, если иметь в виду, что кристал-
ческий изомер в достаточной мере растворим в жидком.

Опыт 4. Условия опыта и выходы продуктов даны в табл. 1. По уда-
нии из реакционной массы хлора и растворителя осталось 28 г белого
исталлического продукта. Отжатием на стеклянном фильтре получили
,9 г сухих кристаллов и 6 г маслянистой жидкости. Кристаллы после
ной кристаллизации из кипящего этанола плавились при 78° и по анализу
ответствовали гексахлорбутену-2.

Найдено %: C 18,69; 18,55; H 1,00; 0,92; Cl 80,39; 80,49
$C_4H_2Cl_6$. Вычислено %: C 18,28; H 0,77; Cl 80,95

итературные данные (2) т. пл. 80°. При хранении жидкой части осе-
ло дополнительно незначительное количество кристаллического изомера.
идкую часть всех опытов объединяли вместе, фракционировали в вакууме
подвергали дальнейшему хлорированию (см. разд. 2 б). Обычно приме-
ли широкую фракцию 82—90°/4 мм.

2. Синтез октахлорбутана. Навеску гексахлорбутена, рас-
оренную в четыреххлористом углероде, помещали в ампулу с перетяж-
й. По достижении нужного привеса хлора (4—8-молярный избыток его)
пулу запаивали. Содержимое ампул осторожно перемешивали, и в гори-
нтальном положении ампулы освещали кварцевой лампой (20—25 час.).
окончании реакции (3—4 суток) ампулы вскрывали в замороженном
стоянии; избыточный хлор испаряли, реакционную массу переносили в
регонный прибор для удаления остатков хлора и растворителя.

а) Хлорирование кристаллического 1,1,2,3,4,4-гек-
хлорбутена-2. Опыт 14. 25 г гексахлорбутена (т. пл. 78°) в 100 мл
l_4 и 65 г жидкого хлора запаяли в ампулу. Вес кристаллического продукта
акции составил 32 г. После первой кристаллизации из кипящего спирта
делено 25 г вещества с т. пл. 79,5°. Смешанная проба с исходным
ксахлорбутеном расплавилась при 52—55°, т. е. обнаружила резкую
прессию; как показал анализ, синтезированное вещество соответство-
ло октахлорбутану.

Найдено %: C 14,14; 14,08; H 0,69; 0,49; Cl 85,42; 85,23
$C_4H_2Cl_8$. Вычислено %: C 14,40; H 0,60; Cl 85,00

Литературные данные ([3]): т. пл. 81°. Из маточника от первой кристаллизации выделили еще 4 г кристаллов с т. пл. 79°, не давшие депрессии при плавлении с основным продуктом. Таким образом, было выделено 29 г (91% от теоретического) кристаллического октахлорбутана.

б) Хлорирование жидкого 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. Опыт 30. 15 г жидкого изомера (т. кип. 82—90°/4 мм) в 50 мл CCl_4 и 31 г жидкого хлора запаяли в ампулу. Привес реакционной массы составил 4 г. После двух кристаллизаций из горячего спирта выделено 13,9 г (76% от теоретического) кристаллического вещества с т. пл. 79°, не давшего депрессии температуры плавления с заведомым октахлорбутаном, синтезированным из кристаллического изомера. Таких опытов было проведено 15. Слитые маточники, объединенные вместе, показали, что наряду с дополнительно выпадающими кристаллами оставалось густое некристаллизующееся масло. Подробным исследованием указанного продукта мы не занимались.

3. Синтез гексахлорбутадиена. 20 г октахлорбутана в 200 мл спирта помещали в колбу прибора с механической мешалкой. При энергичном перемешивании добавляли водно-спиртовый 1*N* раствор NaOH до появления устойчивой розовой окраски реакционной массы по фенолфталеину; при этом наблюдали подъем температуры с 20 до 32—34°. Перемешивание продолжали при 30° еще в течение 1—1,5 час. и фильтровали от выпавшего осадка хлористого натрия. Из фильтрата в вакууме удаляли спирт, и после разбавления водой продукт реакции отделяли, разбавляли незначительно эфиром и сушили хлористым кальцием. После разгонки в вакууме получили 10,4 г (67%) гексахлорбутадиена —маслянистой бесцветной жидкости с приятным терпентинным запахом, обладавшей следующими константами: т. кип. 214°/755 мм, 57,5—58°/2 мм, 58—60°/2,5 мм; n_D^{20} 1,5540; 1,5542.

Найдено %: C 18,67; 18,79; Cl 81,38; 81,24
C_4Cl_6. Вычислено %: C 18,42; Cl 81,58

Литературные данные: т. пл. —21°, т. кип. 215/760 мм, n_D^{20} 1,5542 d_4^{20} 1,6820 ([5],[7]); 210°/760 мм, 64—65°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5531 ([6]).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ch. Lespieau, Ch. Prrevost, C. R., **180**, 1347 (1925); Chem. Abstr., 1 2472 (1925); F. G. Müller, Helv. Chem. Acta, 8, 826 (1925); Chem. Abstr., **20**, 1051 (1925 F. Straus, L. Kollek, Ber., **59**, 1664 (1926); F. Straus, L. Kollek, H. Haup mann, Ber., **63** B, 1886 (1930). [2] E. Müller, F. Hüther, Ber., **64**, 589 (1931 [3] K. Dekker, H. Holz, Chem. Abstr., **47**, 5421 (1953) герм. пат. 836641, 15. IV. 195 847147, 21 VIII 1952. [4] R. Decker, H. Holz, Chem. Abstr., **47**, 5421 герм пат. 847002 18 VIII 1952 [5] O. Fruwirth, Ber., **74**, 1700 (1941). [6] A. Roedig, Lie Ann., **574**, 122 (1951). [7] E. T. McBee, E. E. Hatton, Ind. Eng. Chem., **41**, 809 (1949 [8] A. Roedig, P. Bernemann, Lieb. Ann., **600**, 1 (1956). [9] М. Ф. Шост ковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, **114**, № 6 (195

Доклады Академии наук СССР
1958, Том 118, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. АКИШИН, Л. В. ВИЛКОВ и В. М. ТАТЕВСКИЙ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ХЛОРОПРЕНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 3 I 1957)

Структура бутадиена и его производных, являющихся основой природ- х и синтетических каучуков, представляет большой интерес для теории оения органических соединений и широко обсуждается в литературе.

Основными дискуссионными вопросами являются — состояние единич- С—С связи, находящейся между двумя двойными связями и поворот- изомерия вокруг этой связи. Распространенное представление о плоской фигурации молекул с системой сопряженных двойных связей находит тверждение только в некоторых простейших соединениях; в общем слу- у молекул диенов и их производных возможно существование поверну- изомеров с неплоской системой сопряженных двойных связей. По- отная изомерия соединений, содержащих сопряженные двойные связи, акже вопрос о форме потенциального барьера, тормозящего вращение руг центральной С — С связи, изучены мало. Установление структуры, тношения концентраций и теплот перехода различных изомеров необ- имо для понимания механизма химических превращений, а также для чета термодинамических функций этих соединений. Получение таких ных возможно при использовании, наряду с химическими, различных ических и физико-химических методов исследования.

Целью настоящей работы было определение пространственной конфи- ации и геометрических параметров молекулы хлоропрена методом диф- акции быстрых электронов на струе пара исследуемого вещества*. Съемка ктронограмм производилась на приборе, описанном ранее (1). Было полу- о 7 серий электронограмм (по 3 снимка в серии) при длинах волн электро- от 0,0520 до 0,0540 Å и расстоянии от сопла испарителя до пластинки мм. На электронограммах промерены 8 максимумов и 7 минимумов с ви- льной оценкой их интенсивности. На основании полученных экспери- тальных данных, приведенных в табл. 1, была построена кривая радиаль- о распределения (рис. 1) по методу Уолтера и Бича (2).

Расчет, выполненный с варьированием значений интенсивностей экстре- ов, подтвердил надежность кривой радиального распределения. Нами ано следующее отнесение пиков кривой радиального распределения по атомным расстояниям в молекуле хлоропрена** (см. рис. 2):

1) 1,34 Å — составной, включает 5 r (C—H), 2 r (C=C) и r (C — C);
2) 1,71 Å — r (C — Cl);
3) 2,02 Å — очень маленький, составной 5 r ($\mathrm{C_2 \ldots H_1}$) и r ($\mathrm{C_2 \ldots H_3}$);
4) 2,67 Å — очень большой, составной r ($\mathrm{C_1 \ldots C_3}$), r ($\mathrm{C_2 \ldots C_4}$), r ($\mathrm{Cl \ldots C_3}$), l...$\mathrm{C_1}$);

---

* Хлоропрен — бесцветная подвижная жидкость (т. кип. 59°) с резким запахом о полимеризуется даже в отсутствие света. Для торможения полимеризации пулу с хлоропреном добавлялся гидрохинон.

* В обозначении межатомных расстояний для атомов, образующих химическую ь, используется черта, а для атомов непосредственно не связанных — пунктир.

Таблица 1

Результаты обработки электронограмм паров хлоропрена

Максимумы	Минимумы	$J_{(s)}$	$s_{эксп}$	$s_{теор} / s_{эксп}$ (модель 4)	$s_{теор} / s_{эксп}$ (модель 5)
1		+1	2,91	—	—
	1	—12	4,07	—	—
2		+10	5,05	(1,034)	(1,034)
	2	— 7	6,54	0,998	0,998
3		+ 5	7,33	—	—
	3	— 3	9,11	(1,026)	(1,026)
4		+ 4	10,44	0,991	0,994
	4	— 4	11,47	0,994	0,994
5		+ 4,5	12,46	1,002	1,004
	5	— 5	13,75	0,989	0,985
6		+ 5	14,78	1,008	1,007
	6	— 0,5	15,99	1,010	1,010
7		+ 0,5	16,86	1,005	1,002
	7	— 0,6	18,03	0,993	0,992
8		+ 6	19,19	0,999	0,998
		Среднее значение		0,999	0,998
		Среднее отклонение		±0,006	±0,006

5) 3,06 Å — r ($Cl...C_4$) и 6) 3,70 Å — r ($C_1...C_4$) при транс-конфигураци двойных связей;

7) 4,02 Å — небольшой, может соответствовать r ($Cl...C_1$) при цис-кон фигурации. Учитывая, что на кривой радиального распределения, по

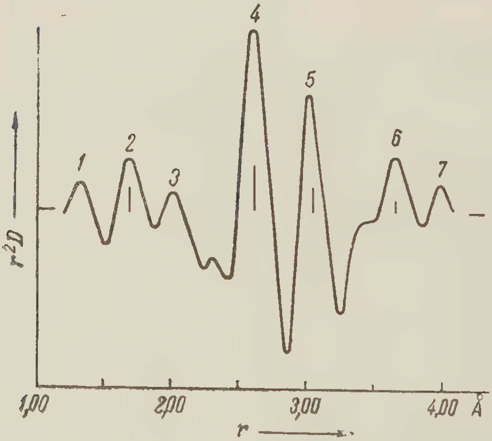


Рис. 1. Кривая радиального распределения по уравнению Уолтера и Бича (^{2}) для молекулы хлоропрена

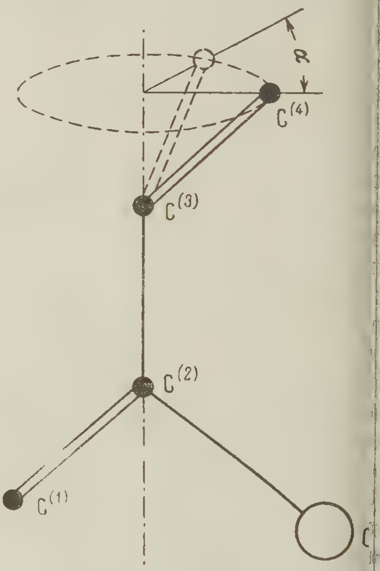


Рис. 2. Скелет молекулы хлор прена

строенной по данным, взятым из теоретической кривой 5, соответствующ повернутому транс-изомеру (см. ниже), также появляется пик 4,02 Å, сл дует воздержаться от отнесения этого пика к цис-изомеру.

Затем были рассчитаны для нескольких моделей, структурные параметр которых приведены в табл. 2, теоретические кривые интенсивности по мет ду последовательных приближений (^{3}), которые сопоставлены с кривой инте сивности, построенной по экспериментальным значениям (рис. 3). При это

Таблица 2

Значения структурных параметров различных моделей молекулы хлоропрена

Модель	r (C=C)	r (C—C)	r (C—Cl)	∟C_1C_2Cl= ∟$C_1C_2C_3$	∟$C_2C_3C_4$	α *
1 плоск. транс.	1,36	1,46	1,70	122°	122°	0°
2 плоск. цис.	1,36	1,46	1,70	122°	122°	180°
3 поверн.	1,36	1,46	1,70	122°	122°	90°
4 плоск. транс.	1,36	1,46	1,70	122°	127°	0°
5 поверн.	1,36	1,46	1,70	122°	122°	32°
6 „	1,36	1,50	1,70	122°	122°	32°
7 „	1,36	1,46	1,70	122°	122°	42°
8 „	1,36	1,46	1,70	122°	122°	22°

---

* α — угол между плоскостями винильных групп.

сстояния C — H, C = C и C_2 — C_3, не разрешенные раздельно на кривой
диального распределения, приняты равными соответствующим расстоя-
ям в бутадиене (¹), расстояние C — Cl, в соответствии с кривой радиаль-
го распределения принято 1,70 Å; учет
омов водорода производился по методу, опи-
нному в работе (⁵).

Теоретические кривые интенсивности *1*, *2*
3 не согласуются с экспериментальной кри-
й интенсивности рассеянных электронов.
ривая *1* (плоский транс-изомер) не воспро-
водит резкую асимметрию 3 максимума и
льно занижает интенсивности 5 и 4 макси-
мов. Кривая *2* (плоский цис-изомер) не
спроизводит резкую асимметрию 3 макси-
ма и форму 5 максимума и не имеет 7 мак-
мума. Кривая *3* (повернутый изомер с пово-
том винильных групп вокруг связи C_2 — C_3
90°) не показывает асимметрии для 3 мак-
мума и имеет слишком малые 4 минимум и
максимум. Наилучшее согласование с экспе-
ментальной кривой показывают теоретичес-
е кривые *4* и *5*. Кривая *4* соответствует
оской модели молекулы хлоропрена с транс-
оложением двойных связей и углами $C_1C_2C_3$
$C_2C_3C_4$, отличающимися на 5°. Кривая *5*
ответствует неплоской модели молекулы с
воротом винильных групп вокруг единич-
й связи C_2 — C_3 на угол 32° от транс-поло-
ения и с равными углами $C_1C_2C_3$ и $C_2C_3C_4$.

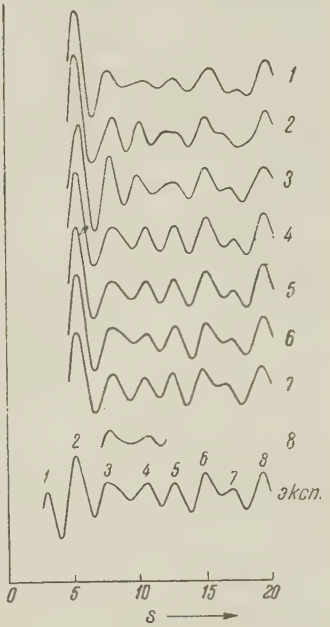


Рис. 3. Теоретические кривые интенсивности для моделей 1—8 молекулы хлоропрена и экспериментальная кривая

Основные параметры моделей *4* и *5* вполне
довлетворительно согласуются со значениями
жатомных расстояний, полученных из кривой радиального распределения.
ривые *6*, *7* и *8* были рассчитаны для выяснения возможных пределов из-
енения длины связи C_2 — C_3 и расстояния Cl...C_4, которые оказались
авными, соответственно ± 0,04 Å и ± 0,06 Å. Таким образом, получен-
ые нами экспериментальные данные по электронографическому исследо-
нию геометрического строения молекулы хлоропрена отвечают двум
иболее вероятным структурам:

1) плоская молекула хлоропрена с транс-положением двойных связей и следующими значениями межатомных расстояний и валентных углов:

$r\,(C=C) = 1{,}36$ Å (принято); $r\,(C-C) = 1{,}46 \pm 0{,}04$ Å; $r(C-Cl) = 1{,}70 \pm 0{,}02$ Å;

$\angle C_1C_2Cl = \angle C_1C_2C_3 = 122°$ (принято) и $\angle C_2C_3C_4 = 127° \pm 3°$.

2) неплоская молекула хлоропрена с углом поворота винильных групп около единичной C_2-C_3 связи на $30° \pm 10°$ от транс-положения и следующими значениями межатомных расстояний и валентных углов:

$r\,(C=C) = 1{,}36$ Å (принято); $r\,(C-C) = 1{,}46 \pm 0{,}04$ Å; $r\,(C-Cl) = 1{,}70 \pm 0{,}02$ Å;

$$\angle C_1C_2Cl = C_1C_2C_3 = \angle\ 122° \text{ (принято)}.$$

Неоднозначность интерпретации экспериментальных данных связана с недостаточной чувствительностью теоретических кривых интенсивности к изменению расстояния $C_4 \ldots C_1$ и $C_4 \ldots C_2$ в различных моделях молекулы хлоропрена.

Результаты настоящего исследования показывают, что двойные углерод-углеродные связи в молекуле хлоропрена имеют транс- или близкую к ней конфигурацию, что согласуется с полученными ранее данными по исследованию инфракрасных и ультрафиолетовых спектров хлоропрена ($^{6-8}$). Подтверждением трансконфигурации молекулы хлоропрена является также структура его полимера — неопрена, состоящего из повторяющихся групп атомов с транс-расположением метиленовых групп относительно C—C связей (^{9}). Интересно отметить, что транс-конфигурация двойных связей характерна для большинства исследованных простых соединений, содержащих систему двух сопряженных двойных связей (например, бутадиен, глиоксаль, диметилглиоксаль, акролеин и др.). При рассмотрении результатов исследования геометрии молекулы хлоропрена обращает на себя внимание расстояние $Cl \ldots C_4 = 3{,}05$ Å, сильно заниженное по сравнению с суммой межмолекулярных радиусов CH_2-группы и атома хлора, равной 3,70 Å. Для объяснения этого не может быть привлечено представление об индукционном взаимодействии атома хлора и CH_2-группы, поскольку в молекуле аллилхлорида (^{10}, ^{11}) соответствующее расстояние не изменено и равно 3,70 Å.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Фрост, П. А. Акишин и др., Вестн. МГУ, № 12, 85 (1953). [2] J. Walter, J. Beach, J. Chem. Phys., 8, 601 (1940). [3] L. Pauling, L. Brockway, J. Chem. Phys., 2, 867 (1934). [4] P. Allen, L. Sutton, Acta Cryst., 3, 46 (1950). [5] R. Spurr, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., 64, 2693 (1942). [6] G. Szasz, N. Sheppard, Trans. Farad. Soc., 49, 358 (1953). [7] W. Price, A. Walsh, Proc. Roy. Soc., A 179, 201 (1941). [8] R. Mulliken, Rev. Mod. Phys., 14, 265 (1942). [9] J. Maynard, W. Mochel, J. Polym. Sci., 13, 251 (1954). [10] H. Bowen, A. Gilchrist, L. Sutton, Trans. Farad. Soc., 51, 1341 (1955). [11] П. А. Акишин, Л. В. Вилков, В. М. Татевский, Вестн. МГУ, № 1, 143 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ГРЯЗЕВ

ВЛИЯНИЕ АССОЦИАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА АДСОРБЦИЮ ИЗ НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 1 VII 1957)

Рядом авторов было показано, что при адсорбции из растворов молекулы ганических кислот ориентируются по отношению к поверхности перпенди- лярно. Однако в последнее время по вопросу об ориентации молекул ганических кислот и ряда других кислородсодержащих органических сое- нений появились новые представления. Так, Блекберн и Киплинг (1) основании изучения адсорбции на угле органических кислот из водных створов указывают на возможность адсорбции как димеров, так и моно- игидратированных моле- л кислот. Киселев и икалова (2) показали, что нол может при адсорбции нимать различное поло- ение относительно по- рхности.

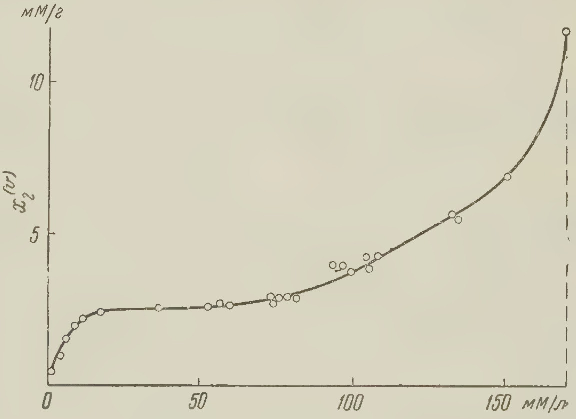


Рис. 1. Изотерма адсорбции муравьиной кислоты из растворов в цетане на опоке № 120 при 60°

Данная работа посвя- ена изучению влияния социации некоторых ор- нических кислот на ха- ктер их адсорбции из тана и α-метилнафталина природных и искусст- нных адсорбентах. В ка- стве адсорбентов были пользованы одна из наи- лее активных волжских ок (№ 120, из района Каменный Яр, Сталин- адской обл.) и промышленный образец силикагеля марки КСК. Актив- сть этих адсорбентов была нами ранее изучена в ряде технологических оцессов (3-6). Удельная поверхность была определена по адсорбции ров метилового спирта на гравиметрической адсорбционной установке. ля опоки № 120 $S = 150$ м²/г и для силикагеля $S = 285$ м²/г.

Цетан и α-метилнафталин после соответствующей очистки и выдержи- ния над опокой и силикагелем имели следующие константы. Цетан: кип. 152—153°/12 мм, т. пл. 16—18°, $d_4^{20} = 0{,}7734$, $n_D^{20} = 1{,}4350$, Метилнафталин: т. кип. 243—245°/760 мм; т. кип. 130—132°/30 мм, $= 1{,}6131$. Безводная муравьиная кислота была лучена из 85 %-го раствора путем длительной сушки безводным суль- том меди: т. кип. 100,5—101,5°, $d_4^{20} = 1{,}2320$, $n_D^{20} = 1{,}3712$. Без- одная уксусная кислота из уксусного ангидрида и уксусной кислоты: т. кип. 118—118,5°, т. пл. 16°, $d_4^{20} = 1,0478$, $n_D^{20} = 1,3721$. Адсорбционные опыты проводились по методике, принятой в Лаборатории адсорбции Московского университета (²) при температуре 60° в некоторых случаях — при 20°. Концентрация кислоты определялась с помощью интерферометра ИТР-2.

На рис. 1 и 2 приведены изотермы адсорбции муравьиной кислоты из цетана. Система муравьиная кислота — цетан имеет ограниченную растворимость ($C_{s(HCOOH)} = 170$ мМ/л). В связи с этим изотерма имеет S-образный вид, характерный для адсорбции из ограниченно растворимых растворов (⁷). Расчет по точке B дает величину площади, занятой молекулой муравьиной кислоты на поверхности опоки $\omega_{0\ эксп} = 10,4$ Å². Такую небольшую площадь молекула HCOOH не может занимать при любом ее положении по отношению к поверхности опоки. Это несоответствие легко объяснить, если принять, что поверхность покрыта монослоем димерных молекул HCOOH, ориентированных на поверхности следующим образом:

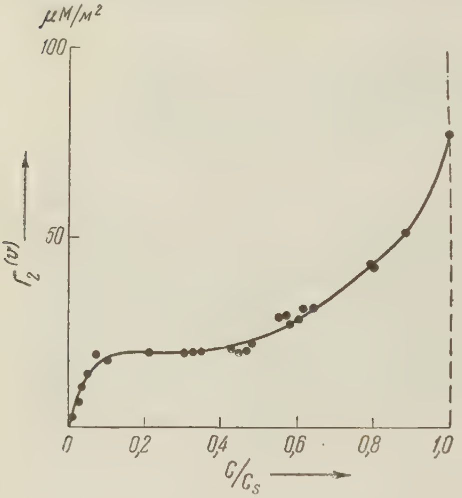


Рис. 2. Абсолютная изотерма адсорбции муравьиной кислоты из растворов в цетане на опоке № 120 при 60°

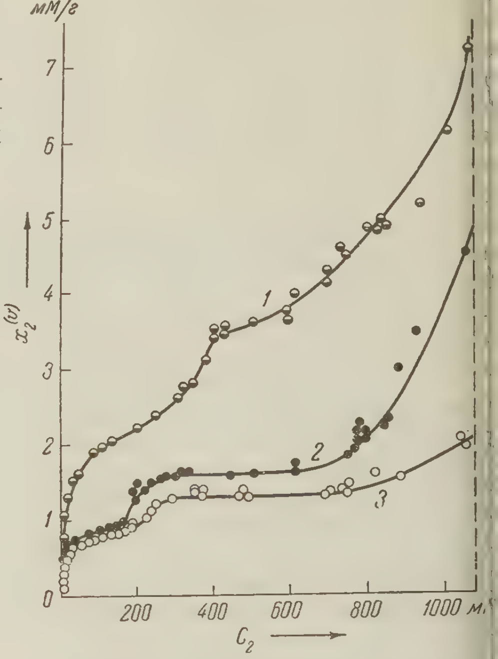
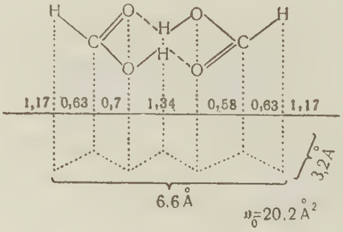


Рис. 3. Изотерма адсорбции уксусной кисл из растворов в цетане на силикагеле КСК 20° (*1*) и на опоке № 120 при 20° (*2*) и при 60°



Приведенные значения для длин межатомных связей и радиусов атомов взяты нами из литературы (¹, ⁸, ⁹). При такой ориентации $\omega_0 = 20,2$ Å² хорошо совпадает с полученной для димера величиной $\omega_{0\ эксп} = 2 \cdot 10,4 = 20,8$ Å². При других положениях димера муравьиной кислоты на поверхности имеют место большие расхождения в значениях ω_0 и $\omega_{0\ эксп}$.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции уксусной кислоты из цетана опоке № 120 и силикагеле КСК. Система уксусная кислота — цетан еет ограниченную раствористь ($C_{s(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1080$ мМ / л). зотермы имеют волнооб зный вид. На всех трех изо рмах имеется по два изгиба, обенно отчетливо выраженные я опоки № 120. Первый из них ответствует покрытию поверх сти адсорбента мономерными лекулами уксусной кислоты, иентированными, по-видимому, раллельно поверхности ($\omega_0 = 25{,}5$ Å^2; $\omega_{0\ \text{эксп}} = 33{,}3$ Å^2). При иентации перпендикулярно по рхности молекула уксусной слоты должна была бы зани ть площадь в 20,5 Å^2. Второй ризонтальный участок на изо рме соответствует покрытию верхности димерными молеку ми. Плоскость октаэдра диме , как и димера муравьиной слоты, расположена перпендикулярно или наклонно к поверхности ад рбента, что, по-видимому, связано с влиянием расположения соседних олец. При этом полученные экспериментальные значения $\omega_{0\ \text{эксп}}$ хорошо впадают с вычисленными (соответственно, $\omega_{0\ \text{эксп}} = 31{,}2$ Å^2 и $\omega_0 = 31{,}5$ Å^2). тсутствие двух горизонтальных участков на изотерме адсорбции мура иной кислоты объясняется большей склонностью последней к образова ию ассоциированных молекул по сравнению с уксусной кислотой.

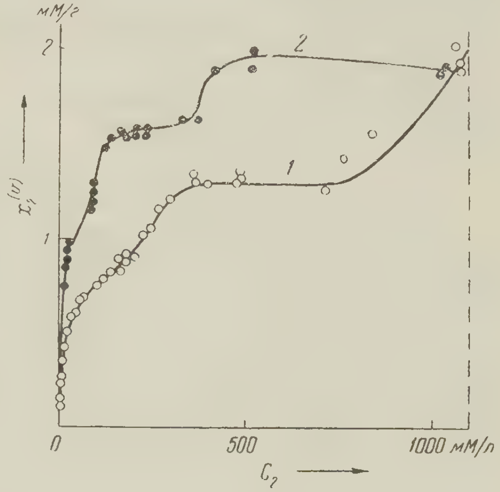
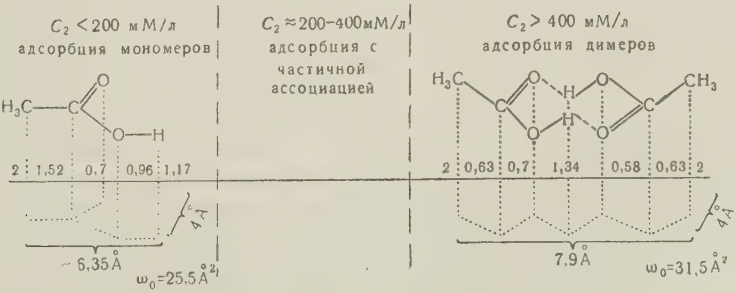


Рис. 4. Изотерма адсорбции уксусной кислоты из растворов в цетане (*1*) и α-метилнафталине (*2*) на опоке № 120 при 60°

На рис. 4 изображена изотерма адсорбции уксусной кислоты из цета а и α-метилнафталина при 60°. Система уксусная кислота — α-метилнаф алин неограниченно растворима. Значение $x_2^{(v)}$ сначала возрастает, а отом начинает линейно падать. На рис. 4 приведена лишь начальная асть изотермы до $C_2 \approx 1000$ мМ / л. При небольших равновесных кон ентрациях $C_{2(\text{CH}_3\text{COOH})}$ на обеих кривых имеются два изгиба.

На основании вышеприведенных данных мы предлагаем следующую хему, объясняющую адсорбцию уксусной кислоты из высокомолекуляр ых парафиновых и ароматических углеводородов на поверхности кремне емных природных и искусственных сорбентов:



Таким образом, в связи с установленной в данной работе ассоциацией рганических кислот при адсорбции из неполярных растворителей и ее лиянием на характер изотерм адсорбции можно ожидать, что подобная ассоциация при адсорбции имеет место и для ряда других соединений, способных за счет образования водородных связей давать димерные и более сложные ассоциаты.

Автор выражает признательность проф. А. В. Киселеву за ценные советы и поддержку данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Blackburn, J. J. Kipling, J. Chem. Soc., **1955. 58**, 496. [2] А. В. Киселев, И. В. Шикалова, ЖФХ, **30**, 94 (1956). [3] Н. Н. Грязев. С. М. Раховская, Б. Н. Трахтман, Электрические станции, **12**, 33 (1954). [4] Н. Н. Грязев, С. М. Раховская, Б. Н. Трахтман, Сборн. научн. сообщ. Саратовск. автодорожного инст., вып. 2, 33 (1955). [5] Н. Н. Грязев, С. М. Раховская, Научн. ежегодн. Саратовск. гос. унив. за 1954 г., 570 (1955). [6] Н. Н. Грязев, С. М. Раховская, Сборн. тр. Конфер. по адсорбции при МГУ, 1957, стр. 196. [7] О. М. Джигит, А В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413 (1947). [8] J. D. Morrison, J. M. Robertson, J. Chem. Soc., **1949**, 980, 987, 993, 1001, [9] А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, 1955.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КЛЕЙМЕНОВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЖДУ ОЗОНОМ И ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ МЕТИЛА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 6 VII 1957)

В работе по окислению метана атомами кислорода, образующимися при
мическом распаде озона, нами (1) было показано, что озон как молекула
температуры своего распада не реагирует непосредственно с метаном.
и выполнении этой работы было обнаружено, что в скруббере, где с по-
щью дистиллированной воды улавливались промежуточные продукты
кции, происходило взаимодействие между неразложившимся озоном и
разовавшейся гидроперекисью метила, являющейся при низких темпера-
ах одним из главных продуктов реакции. При одинаковых условиях
оведения опытов по мере увеличения длительности опыта выход гидро-
рекиси метила на 1 см³ пропущенной смеси неизменно падал. Полученная
ивая выхода перекиси в зависимости от времени проведения опыта пред-
авлена на рис. 1. Как видно из кривой, после 8-часового опыта выход пе-
киси упал более чем в 3 раза. Уменьшение гидроперекиси метила в ра-
зоре было приписано реакции

$$CH_3OOH + O_3 \rightarrow CH_3OH + 2O_2, \qquad (1)$$

добно тому, как это имеет место при реакции перекиси водорода с озоном
, приводящей к образованию молекулы воды и двух молекул кислорода
брутто-схеме

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow H_2O + 2O_2. \qquad (2)$$

тиловый спирт, являющийся предполагаемым продуктом взаимодействия
реакции (1), в то время нами не был идентифицирован. Следовало ожи-
ть, что аналогичное взаимодействие будет иметь место не только в жид-
й, но и в газовой фазе. Настоящая работа посвящена описанию результа-
в, полученных при изучении кинетики взаимодействия между озоном
гидроперекисью метила в газовой фазе. Исходная гидроперекись метила
ла синтезирована методом метилирования перекиси водорода диметил-
льфатом в щелочной среде (3). При этом был получен примерно 80% вод-
й раствор гидроперекиси метила. Последний не содержал перекиси во-
рода, что было установлено с помощью четырехвалентного титана.

Опыты проводились следующим образом. В откачанную колбу емкостью
л, находящуюся в термостате при заданной температуре, быстро пере-
скались заданные количества гидроперекиси и затем озонированного
слорода. Концентрация озона во всех опытах в 5—6 раз превышала кон-
нтрацию перекиси. Чтобы приостановить дальнейшее взаимодействие
жду реагентами, газ из реакционного сосуда после определенной вы-
жки быстро перепускался в другую откачанную колбу, помещенную в
ющий лед. Для разделения непрореагировавшей перекиси от озона смесь
второй колбы медленно откачивалась через две последовательно присое-
ненные ловушки, находящиеся при температурах —100° и жидкого азота.
лостыми опытами было установлено, что подобным приемом перекись от
она разделяется количественно.

Результаты опытов представлены на рис. 2. Точками на кривых *1*, *2* *3*, *4* и *5* изображены опытные значения концентраций гидроперекиси метил в зависимости от времени выдержки реагирующей смеси соответственно пр температурах 25, 34, 43, 52 и 64°. Сплошные кривые получены путем расчета, в предположении, что при большом избытке озона в смеси убыль концентрации гидроперекиси метила со временем должна описываться мономолекулярным законом. Как видно из рис. 2, точки в пределах возможных ошибок опыта хорошо ложатся на соответствующие кривые.

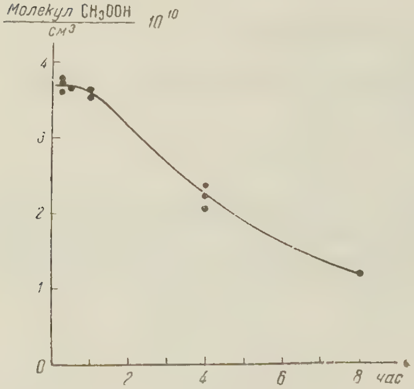


Рис. 1. Уменьшение концентрации гидроперекиси метила в растворе, отнесенной к 1 см³ отходящих газов в зависимости от времени проведения опыта

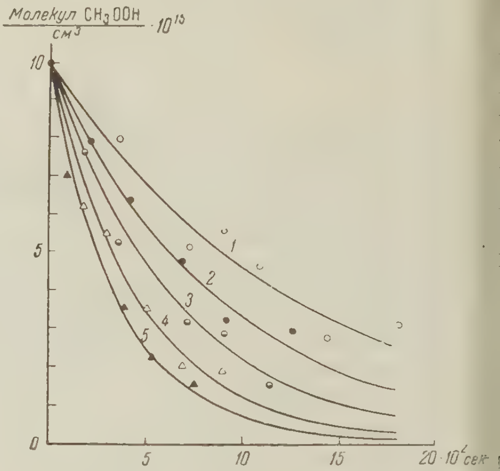


Рис. 2. Кинетика убыли гидроперекиси метила при различных температурах. *1* —25°, *2* — 34°, *3* — 43°, *4*—52°, *5*—64°

Из кинетических кривых рис. 2 получены следующие величины константы скорости реакции.

T, °C	K, сек.
25	$7{,}7 \cdot 10^{-4}$
34	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$
43	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
52	$2{,}12 \cdot 10^{-3}$
64	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$

Из температурной зависимости константы скорости реакции была определена энергия активации реакции взаимодействия озона с гидроперекисью метила

На рис. 3 приведена зависимость $\lg K$ от $1/T$. Как видно из этого рисунка, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, из тангенса угла наклона которой получено для энергии активации значение $E = 7000$ кал/моль

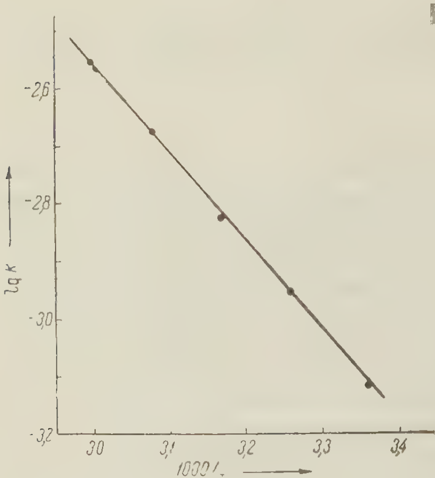


Рис. 3

Из серии кинетических кривых, представленных на рис. 2, видно, что если при 25° для убыли концентрации перекиси в 2 раза требуется окол 15 мин., то при 64° это время снижается до 2,5 мин., а при 25-минутной выдержке практически вся перекись под действием озона подвергаетс распаду.

Кроме описанных опытов было поставлено специальное исследовани для определения основных продуктов реакции взаимодействия озона с гидроперекисью метила. Анализ продуктов показал, в соответствии с вы

азанным выше предположением, что перекись под действием озона в ос-
вном превращается в метиловый спирт. В продуктах реакции было най-
но около 80% метилового спирта и около 6% формальдегида. Анализ на
угие продукты не производился. Спирт был определен по видоизменен-
му методу Гуляевой (⁴), основанному на этерификации метилового спир-
азотистой кислотой. Формальдегид определялся полярографически.

Недавно в литературе появилась серия работ Шуберта и Пиза (⁵), в ко-
рых описываются результаты исследования реакции окисления ряда
леводородов инициированных озоном. Проводя опыты в статических ус-
виях с временами выдержки, достигающими многих десятков минут, или
струевых условиях с большими временами контакта, авторы установили,
о в изученном интервале температур 25—270° главными продуктами ре-
ции являются соответствующие спирты, которые, как они полагают,
лучаются при непосредственном взаимодействии молекулы озона с угле-
дородом по следующей цепной схеме:

$$RH + O_3 \to RO + HO_2,$$
$$RO + RH \to ROH + R,$$
$$R + O_2 \to RO_2.$$

о мнению авторов радикалы HO_2 и RO_2 при низких температурах поги-
ют, не вступая в дальнейшую реакцию с углеводородами. В свете иссле-
ваний, описанных в настоящем сообщении, а также работы (¹), посвящен-
й реакции окисления метана атомами кислорода, образующимися при
рмическом распаде озона, результаты опытов Шуберта и Пиза могут быть
бъяснены иначе.

Первичными продуктами окисления углеводородов в присутствии мед-
енно распадающегося озона являются гидроперекиси соответствующих
глеводородов. Однако авторам их обнаружить не удается, потому что за
ремя выдержки реагирующих газов в сосуде они под воздействием нераз-
ожившегося озона целиком переходят в спирты.

Сравнение константы скорости реакции расходования гидроперекиси
етила при взаимодействии последней с озоном с константой расходования
зона в реакции взаимодействия его с метаном показало, что первая значи-
ельно больше второй.

Авторы выражают глубокую признательность А. М. Маркевичу и
І. Ф. Филипповой за помощь, оказанную при выполнении экспериментов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбан-
дян, ЖФХ, 30, 794 (1956); J. Chim. Phys., № 2392, 321 (1957). [2] Abel, Monatsh. f.
Chem., **86**, 193 (1955). [4] A. Rieche, F. Hitz, Ber., № 8, 2485 (1929). [4] А. И. Гу-
ляева и др., Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу
. В. Лебедева, 1950. [5] C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 78, 10
2044 (1956); J. Chem. Phys., **24**, 919 (1956); J. Am. Chem. Soc., **78**, 21, 5553 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ф. ФРАНЧУК и член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРКАРБОНАТА, ПЕРБОРАТА И ПЕРФОСФАТА ИЗОТОПНЫМ МЕТОДОМ

Раньше (¹) было показано, что перекись водорода не участвует в анодном образовании персульфата и не является его промежуточным продуктом, а также, что при гидролизе персульфата кислород воды не входит в образующуюся перекись водорода. В настоящей работе тяжелый изотоп кислорода O^{18} применен для изучения механизма анодного образования, гидролиза и термического распада перкарбоната, пербората и перфосфата.

Перкарбонат калия $K_2C_2O_6$ получался (²) электролизом 20—30 г K_2CO_3 в 50 мл H_2O^{18} током 1,2—2 а между платиновыми электродами при температуре от —10 до —14° в ячейке. Периодически отбираемые пробы электролита в 1—2 мл обезгаживались откачкой, после чего к ним в вакууме добавлялась H_2SO_4 в концентрации 1 : 3. После откачки выделившейся CO_2 добавлялся $KMnO_4$ для выделения перекисного кислорода. Содержание O^{18} в полученных CO_2 и O_2 определялось в масс-спектрометре МС-2. Контрольными опытами было подтверждено отсутствие обмена между CO_2 и электролитом, а также неучастие кислорода из $KMnO_4$ в выделявшемся O_2 в описанных условиях. Результаты одного из опытов, а также опыта электролиза $K_2CO_3^{18}$ (полученного обменом карбоната с H_2O^{18}) в обыкновенной воде, приведены в табл. 1. Изотопный состав кислорода в CO_2 и в O_2 близок к его составу в исходном карбонате. Это исключает участие воды в образовании перкарбоната. Медленное увеличение доли O^{18} в ходе электролиза вызвано обменом между водой и карбонатом в условиях местного разогрева приэлектродных слоев электролита: после выключения тока доля O^{18} в перекисном O_2 не изменялась, а в CO_2 она за 4—6 час. увеличивалась на 0,05% при —6° и оставалась той же при —15°. Доля O^{18} в CO_2 всегда была несколько выше, чем в O_2. Это объясняется тем, что в карбонате обмен продолжается во все время опыта, тогда как в перкарбонате фиксируется изотопный состав

Таблица 1

Получение перкарбоната

Время, мин.	Электролиз K_2CO_3 в H_2O^{18} с 1,100% O^{18}		Электролиз $K_2CO_3^{18}$ с 0,714% O^{18} в H_2O	
	Содержание O^{18} в процентах			
	в K_2CO_3	в $K_2C_2O_6$	в K_2CO_3	в KC_2O_6
30	0,213	0,194	0,699	0,683
60	0,249	0,204	0,665	0,674
90	00259	0,223	0,635	—
120	0,303	—	0,593	0,605
150	0,308	0,258		

пород к моменту его образования, после чего дальнейший обмен эм прекращается. Если бы кислород воды участвовал в образовании карбоната, то содержание O^{18} в перекисном кислороде не могло бы ь ниже, чем в CO_2. Обмен кислорода между H_2O_2 и перкарбонатом исходит очень быстро в результате гидролиза: он заканчивается за вре- смешения растворов и извлечения эфиром порции H_2O_2 для изотопного лиза. Это не позволило воспользоваться примененным ранее для пер- ьфата (¹) методом изотопного разбавления для проверки механизма стона и Гиклинга (³) с промежуточным образованием H_2O_2. Раньше синский (⁴) показал сомнительность этого механизма для анодного зования перкарбоната и пербората. Из всех приведенных данных но заключить, что перкарбонат образуется по реакции $2CO_3^{2-} \rightarrow$ $_2O_6^{2-} + 2e$.

Электролитическое получение пербората с существенными выходами исходит лишь в присутствии карбоната. Для него предполагают или средственное образование пербората на аноде (⁵) или первичное обра- ние перкарбоната, который затем отдает отщепляющуюся от него $_2$ борату (⁶). Для выяснения этого вопроса мы провели ряд электро- в растворов 4 г $Na_2B_4O_7^{18}$ + 12 г Na_2CO_3 в 100 мл H_2O^{18} (а также воров $Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3^{18}$ в обыкновенной воде) при +10—14° током 3 а между Pt-анодом (1,9 см²) и Sn-катодом (15 см²), периодически еделяя изотопный состав кислорода в карбонатном CO_2 и перекисном Кроме того определялся изотопный состав O_2, полученного при нагре- ии выпавшего пербората после промывки его водой и сушки. Резуль- ы двух таких опытов приведены в табл. 2. При истолковании полу- ных данных нужно иметь в виду, что в буре (или в метаборате) пород имеет тот же изотопный состав, что и в воде из-за очень бы- рго обмена между ними. Во всех опытах CO_2 и O_2 из электролита и из пербората имеют близкое (с преобладанием в CO_2) и гораздо мень- , чем в воде, содержание O^{18}. Последнее исключает участие кислоро- воды в образовании пербората. Накопление O^{18} в CO_2 и O_2 в ходе ктролиза не связано с присутствием буры, что было подтверждено наковым его возрастанием в опыте, который велся в тех же услови- но без буры. Оно, как и в опытах получения перкарбоната, связано бменом в карбонате, который здесь идет быстрее из-за значительно ее высокой температуры электролиза. Все эти данные приводят к вы- , что первичным электродным процессом является образование пер- боната. Из этих данных также следует, что получаемый электролизом борат есть продукт присоединения H_2O_2, а не соль истинной надкис- ы. так как в последнем случае доля O^{18} в его перекисном кислороде а бы промежуточной между его содержанием в воде и в перкарбо- е: он имеет строение $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, а не $NaBO_3 \cdot 4H_2O$.

Таблица 2

Получение пербората

Время, мин.	Электролиз $Na_2B_4O_7^{18}$ с 1,100% O^{18} + Na_2CO_3 в H_2O^{18} с 1,100% O^{18}			Электролиз $Na_2CO_3^{18}$ с 0,983% O^{18} + $Na_2B_4O_7$ в H_2O	
	Содержание O^{18} в процентах				
	в Na_2CO_3	в перекисном кислороде	в твердом перборате	в Na_2CO_3	в перекисном кислороде
30	0,363	—	—	0,831	0,881
60	0,521	0,410	—	0,758	0,799
90	0,645	—	—	0,697	0,723
120	0,719	0,640	—	0,620	0,630
150	0,758	0,712	0,688		

Перфосфат калия $K_4P_2O_8$ получался (7) электролизом 30 г KH_2PO_4 + 20 г KOH + 0,036 г K_2CrO_4 + 12 г KF в 100 мл H_2O^{18} током 4 а пр +10 — 14° в течение 2 час. Между Pt-анодом (1,9 см^2) и катодом (145 см При выпаривании электролита выделялся перфосфат, который перекр сталлизовывался из воды и сушился в вакууме. Между ним и водой н обмена за 5 дней при 20° и за 6 час. при 100°. Нагревание полученно перфосфата давало кислород нормального изотопного состава (0,199 0,204% O^{18}) при 1,10% O^{18} в воде. Таким образом, механизмы с участие воды (7) и в этом случае о падают. Образование перфо фата происходит, очевидн по реакции $2PO_4^{3-} \rightarrow P_2O_8^{4-}$ +2e.

Таблица 3

Гидролиз солей надкислот

Вещество	Содержание O^{18} в процентах		
	в веществе	в воде	в H_2O_2
Перкарбонат калия	0,591	0,204	0,586
» »	0,204	1,100	0,194
Перборат натрия	0,204	1,100	0,199
» »	0,654	0,204	0,660
Перфосфат калия	0,204	1,100	0,199

Гидролиз перкарбоната пербората велся при 20—3 в H_2O^{18} в присутствии разба ленной H_2SO_4. Был такж проведен гидролиз в обыкн венной воде тяжелых соле полученных электролизо $K_2CO_3^{18}$ и $Na_2CO_3^{18}$ + Na_2B_4O Гидролиз перфосфата велся при 60° в насыщенном растворе в H_2O^{18} добавлением $^1/_4$ по объему H_2SO_4. Образующаяся H_2O_2 отгонялась вакууме. Во всех опытах (табл. 3) ее кислород имел тот же соста что перекисный кислород в соли, независимо от его состава в воде. Таким образом, при гидролизе перкарбоната, пербората и перфосфата перекисная группа O — O переходит, не разрушаясь, в образующуюся H_2O_2, так же как раньше (1) было найдено для гидролиза персульфата. Эти данные отвечают механизму

$$^{-}OC(O)O - O\,C(O)O^{-} + H\overset{*}{O}\,H \rightarrow$$

$$\rightarrow {}^{-}OC(O)O - O^{-} + HC\overset{*}{O}_3 + H^{+}$$

$$H\,\overset{*}{O}H + {}^{-}OC(O)\,O - O^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O_2 + HCO_3$$

для перкарбоната и аналогичному для перфосфата. Для пербората правильнее говорить не о гидролизе, а об отщеплении молекулярно присоединенной H_2O_2. Этот процесс происходит быстро, так как перборат неизмеримо быстро обменивает кислород с H_2O_2.

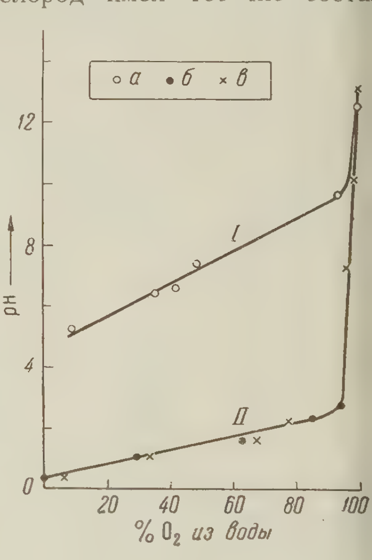


Рис. 1. Зависимость изотопного с става кислорода от pH при разлож нии перфосфата и персульфата H_2O^{18}. I — наши данные для пе фосфата при 120° (а), II — данн Кольтгофа и Миклера для персул фата при 50° (б) и 90° (в)

Термическое разложение перкарбоната и пербората в H_2O^{18} дает кислород нормального изотопного состава. Этого следовало ожидать, так как в растворе оба отщепляют свободную H_2O_2; кислород от ее разложения, как известно из других работ, не содержит кислорода из вод Иначе происходит разложение в H_2O^{18} гораздо медленнее гидролизующ гося перфосфата. Оно дает кислород, состав которого зависит от р раствора. Разложение 0,01 M $K_4P_2O_8$ в H_2O^{18} с добавлением разных к личеств H_3PO_4 или KOH велось в запаянных ампулах при 120° пос удаления растворенных газов откачкой. Выделившийся кислород анал

ровался в масс-спектрометре. pH измерялось в растворе стеклянным
ектродом. Зависимость состава кислорода от pH представлена кривой *I*
с. 1. При pH 5,2 он на 81% происходит из перфосфата (0,283% O^{18}
и 1,11% O^{18} в воде), а при pH 12,4 — целиком из воды (1,09%). Кри-
я имеет тот же ход, как полученная из данных Кольтгофа и Миллера
для термического разложения персульфата при 50° и 90° (рис. 1, кри-
я *II*), но смещена на несколько единиц pH. Сходство кривых застав-
ет предполагать одинаковый механизм, однако тот механизм, который
едложили эти авторы для персульфата, неприменим к перфос-
ту. Согласно этому механизму разложение персульфата идет двумя
раллельными путями: не зависящему от pH с медленной ступенью
$O_8^{2-} \xrightarrow{k_1} 2SO_4^{\cdot -}$ и каталитическому с медленной ступенью $S_2O_8^{2-} +$
$H^+ \xrightarrow{k_2} SO_4 + HSO_4^-$, откуда следует, что отношение долей O_2 из
рсульфата и из воды равно $k_2[H^+]/k_1$. С нашими данными для пер-
льфата отношение k_2/k_1 изменяется в изученном интервале pH на 2 по-
дка, вместо того чтобы оставаться постоянным.

Мы нашли, что при комнатной температуре за 8 час. нет обмена кис-
рода между перфосфатом и $H_2O_2^{18}$ в противоположность очень быстро-
ее обмену с перкарбонатом и перборатом.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
12 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Бродский, И. Ф. Франчук, В. А. Луненок-Бурмакина,
АН, **115**, № 5 (1957). [2] E. J. Constam, A. Hansen, Zs. f. Elektrochem., **3**, 137
396). [3] S. Glasstone, A. Hickling, Electrolytic Oxidation and Reduction. Lon-
n, 1935. [4] M. Haissinsky, Trans. Farad. Soc., Discussion, № 1, 254 (1947).
K. Arndt, E. Hantge, Zs. f. Elektrochem., **28**, 263 (1922). [6] F. Fichter, W. Bla-
ergroen, Helv. Chim. Acta, **10**, 566 (1927); F. Foerster, Zs. angew. Chem., **34**,
4 (1921). [7] F. Fichter, E. Gutzwiller, Helv. Chim. Acta, **11**, 323 (1928);
Fichter, A. R. Mirà, Helv. Chim. Acta, **2**, 3 (1919). [8] I. M. Kolthoff, I. K. Mil-
r, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3055 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОХИМИЯ

Ю. А. ПРЯХИНА

К ГЕОХИМИИ МАЙКОПСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VII 1957)

В Центральном Предкавказье майкопские отложения выражены довольно однообразной мощной толщей темных глин, с пропластками и прослоями песков и песчаников. Глины заключают в себе карбонатные конкреции сидеритового и реже кальцитово-анкеритового состава.

Изучение геохимии рассеянных элементов в майкопских отложениях Центрального Предкавказья было поставлено на значительном количестве проб (160 образцов), определения велись химически и спектроскопически*.

Всего было изучено тринадцать элементов (см. табл. 1).

Таблица 1

Распределение элементов в породах среднего майкопа
(в процентах на натуральную породу)

Элементы	Песчаники	Алевролиты	Глины	Элементы	Песчаники	Алевролиты	Глины
Fe	2,800	3,500	5,500	V	0,003	0,005	0,020
Mn	0,005	0,010	0,040	Ba	0,004	0,047	0,070
P	0,010	0,020	0,030	Sr	0,006	0,020	0,030
Cu	0,001	0,003	0,006	Ga	0,002	?	0,010
Cr	0,003	0,007	0,010	Be	0,002	?	0,0007
Ni	0,001	0,003	0,008	Mo	0,000	0,0002	0,0004
Co	0,002	0,006	0,001				

Как видно из таблицы, распределение элементов очень однообразно содержание их растет от песчаников к алевролитам, от алевролитов к глинам. Аналогичная картина наблюдается в породах верхнего и нижнего майкопа.

Как известно, Н. М. Страховым было выделено три типа распределения элементов в древних отложениях гумидных зон (¹): пестрый, упорядоченный контрастный и упорядоченный сглаженный.

Распределение элементов в отложениях майкопского бассейна отвечает второму из этих типов — упорядоченному сглаженному, развитому в морских отложениях Донецкого бассейна в свите C_2^6 и также в морских отложениях ерунаковской свиты Кузбасса.

Породы майкопа Центрального Предкавказья представляют значительный интерес для изучения процессов, происходивших в диагенезе.

Как было показано Н. М. Страховым (²), некоторые соединения на разных стадиях диагенеза могут мигрировать, перемещаться в осадке, причем темпы миграции неодинаковы для различных элементов.

---

* Химические анализы проводились в химической лаборатории отдела литологии Геологического института АН СССР. Спектральные анализы — в спектральной лаборатории Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР

В табл. 2 показаны средние количества Fe, Mn и P в глинах (приняты за
ницу) и вычисленные по отношению к ним средние количества этих эле-
тов в сидеритовых конкрециях. Такой расчет дает возможность опреде-
ть меру подвижности Fe, Mn и P в диагенезе (метод Н. М. Страхова).

Как видно, в сидеритовых конкрециях слабее всех концентрируется Fe,
ьнее P, затем Mn. В ходе диагенетической миграции, следовательно,
ксимальной подвижностью об-
дает Mn, менее подвижен P,
именьшая подвижность прису-
Fe. Этот ряд отвечает тому,
было обнаружено Н. М. Стра-
вым на железистых конкреци-
в современных осадках, и от-
ти тому, что был установлено
В. Зарицким на конкрециях
нбасса.

Таблица 2

Геохимическая подвижность Fe, Mn, P в майкопских отложениях (Mp_3)

Породы	Fe	Mn	P
Глины	$\frac{(4,85)}{1}$	$\frac{(0,03)}{1}$	$\frac{(0,03)}{1}$
Сидеритовые конкреции	7,7	33,0	10,6
Глины	$\frac{(5,44)}{1}$	$\frac{(0,06)}{1}$	$\frac{(0,03)}{1}$
Сидеритовые конкреции	7,0	39,0	13,0

Иную картину показывают
лые элементы. В табл. 3 по-
заны средние содержания
, Cr, Ni, Co, V, Sr, Be,
и Ga в конкрециях и во
щающих их породах.

Как следует из табл. 3, какой-либо активной концентрации Cu, Cr, Ni,
V, Sr, Ba, Mo и Ga в карбонатных конкрециях не наблюдается, напротив,
дние содержания их во вмещающих породах во много раз больше, чем
онкрециях. Таким образом, в отличие от Fe, Mn и P малые элементы показывают весьма малую геохимическую подвижность в зоне диагенеза и практически не мигрируют к точкам формирования карбонатных конкреций.

Таблица 3

дние содержания малых элементов в карбо-
ных конкрециях и во вмещающих породах
процентах × 10^{-3} на натуральную породу)

	Верхний майкоп		Средний майкоп		Нижний майкоп	
	карбон. конкреции	глина	карбон. конкреции	глина	карбон. конкреции	глина
u	2,0	5,0	2,0	6,0	1,4	5,1
	2,0	10,0	2,0	10,0	2,0	10,0
i	2,0	7,1	1,9	8,0	3,0	6,6
	0,2	2,0	0,2	1,0	0,5	1,0
	5,0	14,0	4,0	20,0	5,0	14,0
	3,0	10,0	4,0	30,0	20,0	20,0
e	0,0	0,5	0,0	0,7	0,0	0,2
o	0,0	1,0	0,0	0,4	0,0	0,1
a	1,0	5,0	1,0	10,0	0,0	0,2

При рассмотрении табл. 3 обращает на себя внимание тот факт, что в конкрециях нижнего майкопа значительно повышено относительное содержание Sr по сравнению с содержанием его в конкрециях среднего и верхнего майкопа.

Минералогически конкреции нижнего майкопа представлены в основном кальцитом, анкеритом или смесью кальцита с анкеритом, реже конкрециями сидеритового состава. Вероятно, ион Sr изоморфно замещает ион Ca в молекуле $CaCO_3$ или Ca (Mg,
$(CO_3)_2$, хотя известно, что «Sr замещает в очень небольших количест-
Ca в кальците и анкерите, поскольку этот крупный ион входит чаще в
уктуру типа арагонита, а не в структуру типа кальцита» (4).

В майкопских отложениях наблюдаются несколько горизонтов чер-
«сажистых глин». Путем минералогического анализа в «сажистых гли-
» баталпашинского горизонта были обнаружены сульфиды Fe, обломки
летов рыб, гагат, глауконит. Кроме того, были встречены зерна кварца,
дота, гиперстена, дистена, ставролита, цоизита, роговой обманки. Суль-
ды Fe представлены редкими кубиками пирита (0,1—3 мм), шариками
онкодисперсным пиритом.

Сравнение данных химических и спектроскопических анализов глин «сажистого горизонта» и вмещающих их пород показало повышенную кон-центрацию элементов Ni, Co, Zn, Pb, Mo в глинах «сажистого горизонта», причем содержание Fe пиритного в последних также резко повышено по сравнению с вмещающими породами (см. табл. 4).

Таблица 4

Содержание элементов в горизонтах черных «сажистых глин» и во вмещающих породах (средние величины, вычисленные по данным спектроскопических и химических анализов)

	Ni	Co	Zn	Pb	Mo	Cu	V	Cr	$C_{орг}$	$Fe_{пир}$
Глины из «сажистого горизонта»	0,0462	0,0044	0,0820	0,0450	0,020	0,0046	0,0106	?	0,950	13,0
Глины, вмещающие «сажистый горизонт»	0,0052	0,0014	0,0001	0,0001	0,0001	0,0051	0,0162	0,0111	1,450	1,31

Большое содержание Fe пиритного указывает на резко восстановительные условия во время образования глин «сажистого горизонта».

Повышенные содержания элементов Zn, Pb в глинах «сажистого горизонта» можно объяснить, вероятно, тем, что помимо адсорбции Zn и Pb на глинах и на обломках скелетов рыб, Zn и Pb в присутствии иона S^{2-} образуют труднорастворимые сульфидные соединения. Об этом говорят редкие находки сульфидов Zn и Pb в глинисто-сидеритовых конкрециях. Что касается повышенного содержания элемента Mo, то возможно, что этот элемент, так же как и элементы Pb и Zn, образует в резко восстановительной обстановке сульфид Mo и затем соосаждается с сульфидом Fe ([3]).

Элементы Ni и Co не образуют труднорастворимых соединений в присутствии иона S^{2-}, как Zn и Pb, поэтому их повышенные концентрации в глинах «сажистого горизонта» определяются вероятнее всего тем, что элементы Ni и Co изоморфно замещают Fe в кристаллической решетке пирита которым переполнены глины «сажистого горизонта». Можно еще предположить сорбцию элементов Ni и Co обломками скелетов рыб, которые по химическому составу представляют собой фосфат кальция, но последний является очень эффективным сорбентом для всех элементов, кроме Ni, Co W и Cr ([3]).

В майкопских отложениях содержание $C_{орг}$ колеблется в пределах от 0, до 4% на натуральную породу. Установить какую-либо зависимость межд содержанием $C_{орг}$ и содержанием рассеянных элементов в глинах н удается.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, М. А. Глаголева, Геохимия, № (1956). [2] Н. М. Страхов и др., Образования осадков в современных водоемах, 1954 [3] K. B. Krauskopf, Geochimica et Cosmochimica Acta, 9, № 1/2 (1956). [4] Э. С. Дэн и др., Справочник по минералогии, 2, 1946.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

БИОХИМИЯ

Н. А. ВЕРЖБИНСКАЯ и Р. И. ВОЛКОВА

ЛАБИЛЬНЫЕ МАКРОЭРГИЧЕСКИЕ ФОСФАТЫ МОЗГА В РЯДУ ПОЗВОНОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком К. М. Быковым 17 VII 1957)

Процесс окислительного сопряженного фосфорилирования является ито- м энергетического обмена ткани и может служить мерой его эффектив- сти. Окислительная энергия, аккумулированная в макроэргических сфатных связях адениловой системы, представляет собою, вероятно, новную форму специфической энергии, поддерживающей состояние изнедеятельности клетки (1).

Одной из первых необходимых характеристик состояния процесса окис- тельного фосфорилирования в ткани может служить количество в ней кроэргических фосфатных связей адениловой системы (Р-связь ГФ и КФ) и их лабильность, характеризующая потенциальную скорость оборота в обмене. В работе представлены величины содержания и ла- льности Р-связей АТФ и КФ в мозге у представителей всех классов звоночных животных.

Определение Р АТФ и КФ и свободного неорганического фосфата НФ) в мозге позвоночных производилось после химического фрак- ионирования трихлоруксусного экстракта мозга, взятого от быстро замо- оженных в жидком кислороде животных. НФ осаждался по Делори (2); АТФ аждался 20% уксуснокислой ртутью; содержание КФ определяли по Р центрифугате после осаждения НФ и АТФ. Содержание Р в соответ- вующих фракциях определялось по Фиске и Суббароу (3).

Лабильность Р-связей АТФ и КФ определялась по скорости их рментативного распада в отсеченном от туловища мозге животного. От- чение головы ставит мозг в условия, в которых невозможен аэробный ре- нтез Р-связей вследствие аноксии; у высших позвоночных невоз- ожен и анаэробный ресинтез их вследствие отсутствия подвода глюкозы. олученная в этих условиях скорость распада Р-связей в мозге, обо- ачаемая как их лабильность, характеризует потенциальную активность фосфорилирующих энзимов в мозге.

Величины содержания Р АТФ и КФ и содержания Р НФ в мозге едставителей всех классов позвоночных животных представлены в табл. 1.

В ходе эволюции позвоночных содержание макроэргических фосфатов мозге увеличивается, а содержание НФ снижается. Более отчетливо это жно видеть при рассмотрении табл. 2, где представлены средние для класса личины содержания Р АТФ и КФ в мозге в микромолях на 1 г веса зга и вычислено отношение общего количества Р к Р НФ мозга.

Величина этого отношения возрастает по ходу эволюции позвоночных. мозге круглоротых и низших рыб общее количество Р меньше, чем НФ; у высших костистых рыб и амфибий они почти одинаковы; у реп- лий и теплокровных животных количество Р в мозге в 1,5—2,5 раза ше количества НФ.

Содержание КФ в мозге довольно высоко уже у рыб (табл. 1). У высших стистых рыб оно достигает величин, свойственных млекопитающим.

Таблица 1

Содержание Р АТФ и КФ и Р НФ в мозге представителей разных классов (мг% Р)

	КФ		АТФ		НФ		Число опытов. n
	M	m	M	m	M	m	
Минога (Lampetra fluviatilis)	7,5	—	3,3		21,3		4
Скат (Trygon pastinaca)	5,4	±0,2	8,5	±0,5	16,4	±1,3	5
Севрюга (Acipenser stellatus)	4,6	±0,7	5,3	±0,2	16,7	±1,9	5
Камбала (Bothus maeoticus)	9,3	±0,6	10,1	±0,1	17,5	±1,8	4
Морской ерш (Scorpaena porcus)	11,2	±0,9	7,8	±0,6	18,3	±1,2	4
Горбыль (Copvina umbra)	7,8	±0,2	7,4	±0;3	14,8	±0,1	5
Щука (Esox lucius)	6,3	±0,3	9,4	±0,9	20,6	±1,1	4
Лещ (Abramis brama)	8,0	±0,5	10,8	±0,7	18,0	±0,7	10
Карп (Cyprinus carpio)	8,5	±0,2	8,7	±0,6	19,4	±0,8	10
Окунь (Perca fluviatilis)	10,0	±0,3	9,7	±0,6	18,2	±1,0	12
Лягушка (Rana temporaria)	9,8	±0,3	10,4	±0,4	21,3	±0,7	17
Жаба (Bufo bufo)	7,6	—	9,1	—	18,4	—	3
Черепаха сухопутная (Testudo hornsfieldy)	12,6	±0,4	11,0	±0,4	13,5	±1,4	14
Агама (Agama caucasica)	16,0	±1,3	10,6	±0,7	21,0	±1,7	8
Круглоголовка ушастая (Phrynocephalus mystaceus)	17,7	±0,9	10,3	±0,5	21,5	±0,8	4
Ящерица зеленая (Lacerta sp.)	14,7	±1,0	14,0	±0,4	20,0	—	5
Голубь (Columba livia)	10,0	±0,4	16,4	±0,3	15,1	±0.5	9
Грач (Corvus frugilegus)	10,9	—	—	—	14,0	—	2
Синица большая (Parus major)	7,5	±0,6	14,1	±0,4	—	—	9
Снегирь (Pyrrhula pyrrhula)	8,0	±0,4	15,2	±0,5	—	—	6
Чечётка (Acanthias linaria)	6,4	±0,4	16,7	±0,6	—	—	6
Чиж (Chrysomitris spinus)	5,6	±0,2	15,4	±0,4	—	—	3
Белая крыса	10,1	±0,2	16,2	±0,7	11,5	±0,5	32

В пределах класса рыб можно установить связь между уровнем эволюционного развития вида и содержанием КФ в мозге (табл. 1).

Интересно отметить случай кажущегося нарушения этой зависимости. У севрюги (Acipenser stellatus) количество КФ в мозге меньше, чем у ската

Таблица 2

Соотношение Р КФ концентраций Р КФ, лабильного Р АТФ, и Р НФ в мозге позвоночных (μмоль Р на 1 г мозга)

	Р КФ	Лабильный Р АТФ	Р НФ	$\frac{\text{Р КФ и АТФ}}{\text{Р НФ}}$	Число обследованных видов
Круглоротые	2,4	1,06	6,9	0,5	1
Селяхии	1,74	2,74	5,3	0,85	
Осетровые	1,48	1,70	5,4	0,59	1
Костистые	2,80	2,93	5,85	0,98	1
Амфибии	2,80	3,16	6,55	0,91	7
Рептилии	4,90	3,70	6,15	1,40	2
Птицы	3,40	5,30	4,68	1,86	4
Млекопитающие	3,26	5,25	3,70	2,30	2
					1

(Trygon pastinaca), хотя эволюционно осетровые рыбы стоят выше селяхий. Так же соотносятся у них и другие показатели энергетического обмена мозга (4). У осетровых рыб более низкое, чем у селяхий, дыхание мозга in vitro и активность цитохромной системы мозга. Энергетический обмен мозга севрюги более примитивен, чем ската. Это совпадает с данными А. Н. Северцова (5), утверждающего на основании морфологических покателей, что современные Acipenseroidae остановились на более примитив-й стадии эволюционного развития, чем современные акулы и скаты, тя последние филогенетически древнее осетровых рыб.

В мозге рептилий количество КФ зна-тельно увеличено, в сравнении с рыбами амфибиями. Оно достигает 15—18 мг % некоторых видов.

В мозге теплокровных животных коли-ство КФ вновь падает до уровня, свойст-нного костистым рыбам. Однако анализ личин, полученных на мозге теплокров-х животных, требует учета чрезвычайно сокой лабильности у них КФ мозга. сьма вероятно, что даже быстрое замора-ивание крысы или птицы в жидком кис-роде не предотвращает распада некоторой сти Р КФ и АТФ в мозге. Это особен- вероятно для птиц (табл. 1).

Количество Р АТФ в мозге медленно еличивается по ходу эволюции позво-чных. Резкий прирост количества АТФ зга наблюдается у теплокровных живот-х. Он связан с увеличением интенсив-сти окислительного обмена мозга (6) и условлен, следовательно, процессом окис-тельного фосфорилирования.

Количество свободного НФ в мозге вы-ко у всех холоднокровных позвоночных, к водных, так и наземных. Оно снижено теплокровных животных, что совпадает с еньшением у них потенциальной интен-вности анаэробного гликолиза мозга и зрастанием интенсивности дыхания мозга vitro. Таким образом, количество свобод-го НФ в мозге характеризует тип энер-тического обмена мозга позвоночных. ивотные с преобладающим анаэробным пом энергетического обмена мозга имеют олее высокое содержание в нем свободного Ф (4, 6). Вероятно также, что количество ободного НФ, определенное нами в мозге плокровных, повышено вследствие ча-ичного распада макроэргов, происшед-его в первые доли секунды после погруже-я головы животного в жидкий кислород.

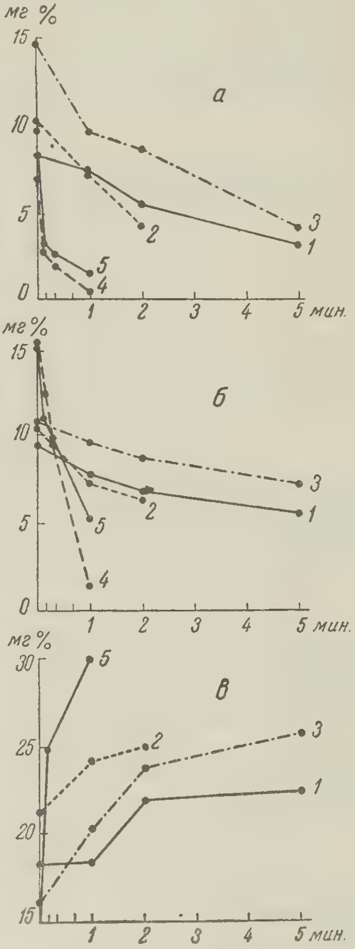


Рис. 1. Скорость изменения содержания в мозге у позвоночных КФ (*а*), АТФ (*б*) и НФ (*в*) в течение 5 мин. после отсечения животным головы. *1* — рыбы, *2* — амфибии, *3* — рептилии, *4* — птицы, *5* — млекопитающие

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие лабильность Р ТФ и КФ в мозге позвоночных.

У всех холоднокровных животных скорость снижения количества АТФ КФ невысока и в целом одинакова. Рептилии отличаются, однако, более ысоким уровнем содержания КФ и АТФ в мозге во все сроки наблюдений.

Совсем иначе ведет себя Р АТФ и КФ в мозге теплокровных животных. абильность его столь высока, что в течение 1 мин. после отсечения оловы содержание Р КФ снижается почти до 0, а содержание Р АТФ — до ень низких величин.

Этот резкий прирост лабильности Р связей в мозге теплокровных ивотных связан с высокой температурой тела, увеличением активности ефосфорилирующих энзимов и преобладанием процесса окислительного есинтеза макроэргических фосфатов.

В мозге теплокровных животных заметно снижена потенциальная интенсивность анаэробного гликолиза в условиях in vitro; уровень Р мозге поддерживается исключительно окислительной энергией — процессом окислительного фосфорилирования, прекращение которого в отсеченном мозге быстро снижает количество Р АТФ и особенно КФ до ничтожных величин.

У большинства обследованных холоднокровных позвоночных, анаэробный гликолиз мозга имеет очень высокую интенсивность в условиях in vitro, и, судя по тому, что содержание гликогена в мозге холоднокровных и лабильность его много выше, чем у теплокровных животных (^{8}, ^{9}), можно полагать, что значительную роль в энергетическом обмене мозга холоднокровных играет процесс анаэробного гликогенолиза (^{7}). Поэтому в отсеченном мозге холоднокровных, лишенном кислорода и глюкозы, может осуществляться некоторое время анаэробный ресинтез Р АТФ и КФ за счет энергии анаэробного гликогенолиза. Так можно понять способность мозга наземных холоднокровных, особенно черепахи (Testudo hornsfieldy поддерживать в течение 5 мин. довольно высокий уровень Р-связей отсеченном мозге.

Таблица 3

Скорость распада Р-связей в отсеченном мозге позвоночных

	Убыль Р КФ за 1 мин., мг %	Убыль Р АТФ за 1 м, мг %	Р АТФ и КФ, распавшийся за 1 мин., μмол. Р на 1 г мозга	Скорость распада Р АТФ и КФ, μмол. Р на 1 г мозга за 1 час	Время после декапитации, при которой определялась средняя скорость распада Р-связей
Рыбы	1,1	1,2	0,74	45,0	5 мин.
Амфибии	3,0	2,3	1,71	102,0	2 мин.
Рептилии	4,9	1,0	1,90	111,0	1 мин.
Птицы	108,0	72,0	58,2	3480,0	1 сек.
Млекопитающие	72,0	44,0	37,4	2240,0	3 сек.

В табл. 3 представлены средние величины скорости распада Р-связей в отсеченном мозге позвоночных, вычисленные по кривым лабильности. Из таблицы видно, что в ходе эволюции позвоночных возрастает лабильность Р в мозге, его подвижность в обмене.

Сопоставление изложенных данных с результатами изучения скорости включения меченого Р в лабильные макроэргические фосфаты мозга позвоночных приводит к выводу, что величины скорости распада Р-связей в мозге рептилий, представленные в табл. 3 (для черепахи), вероятно снижены вследствие идущего анаэробного ресинтеза Р АТФ и КФ сопряженного с гликогенолизом. Они не характеризуют истинной лабильности Р-связей в мозге на уровне развития рептилий. Данные, полученные для теплокровных животных, соответствуют имеющимся в литературе данным о максимальной скорости распада Р-связей КФ АТФ, при электрическом раздражении мозга in vivo или срезов мозга in vitro (^{10}, ^{11}).

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Энгельгардт, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 182 (1945). [2] G. E. Delory, Biochem. J., **32**, 1161 (1938). [3] C. H. Fiske, J. Subbarow, J. Biol. Chem. **66**, 375 (1925). [4] Н. А. Вержбинская, Сборн. Биохимия нервной системы, Киев 1954, стр. 193. [5] А. Н. Северцов, Соч., **4**, Изд. АН СССР, 1937. [6] Н. А. Вержбинская, Сборн. Материалы по эволюционной физиологии, **1**, 1956, стр. 59. [7] Н. А. Вержбинская, Автореферат диссертации Материалы по эволюции энергетического обмен мозга позвоночных, 1957. [8] S. E. Kerr, J. Biol. Chem., **116**, 1 (1936). [9] H. E. Himwich, Brain Metabolism and Cerebral Disorders, Baltimore, 1951. [10] R. M. C. Dawson D. Richter, Am. J. Physiol., **160**, 203 (1950). [11] H. McIlwain, Physiol. Rev., **36** 355 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

БИОХИМИЯ

Г. С. ИЛЬИН и К. Б. СЕРЕБРОВСКАЯ

ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ НИКОТИНА И ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА РАСТЕНИЯМИ ТАБАКА

(Представлено академиком А. И. Опариным 19 VII 1957)

Исследования алкалоидов вскрыли некоторые закономерности в их рас-
остранении среди определенных систематических групп растений, а также
нахождении близких по своему строению алкалоидов в разных видах ра-
ений.

Хегнауер (1) на примере распространения никотина и близких ему по
роению алкалоидов в растительном мире высказыват гипотезу, что оп-
деленный класс растительных оснований находится биогенетически в свя-
с относительно простым и филогенетически относительно древним обменом
ществ. Кроме рода Nicotiana, никотин найден в растениях рода: Equi-
tum, Asclepias, Lycopodium, Sedum, Eclipta, Duboisia, Zinnia (2).

Шмук и Бороздина (3), Смит и Смит (4) определили содержание никотина,
рникотина и анабазина в качестве главных алкалоидов в растениях
icotiana, что послужило основанием классифицировать растения по со-
ржанию этих алкалоидов соответственно на никотинные, норникотинные
анабазинные виды.

Даусон (5) и Ильин (6) установили закономерность в присутствии норни-
отина и никотина в некоторых видах Nicotiana и высказали предположе-
ие о значении сопряженной системы никотин — норникотин в процессе
ансметилирования.

Орехов и Коновалова (7) нашли конволамин и конвольвин в растениях
onvolvulus, причем в процессе онтогенеза растений наблюдается деметили-
ование конволамина и накопление в семенах этих растений конвольвина.

Пём (8) нашел, что в растениях Cytisus laburnum на определенном этапе
азвития их наряду с главным алкалоидом — цитизином присутствует,
ричем в преобладающем количестве, N-метилцитизин. Однако в семенах
кладывается только цитизин.

Среди сопутствующих алкалоидов табака преобладают окисленные сое-
инения, причем интересно, что главному алкалоиду соответствует оки-
ленная форма сопутствующего алкалоида, т. е. мы имеем в растениях
оответственно: никотин → никотирин → дегидроникотирин; норникотин →
→ норникотирин → миозмин; анабазин → анатабин (9).

Наличие в химическом составе табака алкалоидов в окисленной и вос-
тановленной формах, а также содержащих N-метильные группы указы-
ает на возможное и активное участие данных соединений в соответствую-
их реакциях обмена и функциях растительного организма. Поэтому оче-
едной задачей исследования по биохимии алкалоидов табака является
зучение превращения этих соединений.

Было установлено (5, 6, 10-12), что никотин появляется в результате
пецифической функции корня табака. Норникотин образуется как вторич-
ый продукт в результате деметилирования никотина, причем этот про-
есс особенно интенсивно протекает в листьях некоторых видов Nicotiana
5, 6). Шротер и Энгельбрехт (13) в последнее время обнаружили образо-

вание норникотина и в изолированных корнях табака. Пирики (14) нашел никотин, норникотин и анабазин в разных органах растений Nicotiana, при этом максимум содержания алкалоидов не всегда падает на листья. Обнаружен норникотин в корнях. Пирики показано также деметилирование никотина при прививке соответствующих растений Nicotiana.

Факт деметилирования никотина в цельных листьях N. glutinosa и распространение норникотина как главного алкалоида среди определенных видов Nicotiana послужили поводом к постановке нижеописанных опытов. В данном исследовании мы пытались выяснить влияние никотина на степень поглощения кислорода листьями табака, а также специфичность растений Nicotiana в отношении реакции деметилирования никотина.

Были взяты растения некоторых видов рода Nicotiana; листья разрезались пополам, средняя жилка вместе с черенком отбрасывались, половинки инфильтрировались раствором 0,02 *М* никотина (опыт) и водой (контроль). После предварительного удаления избыточно введенной воды (по сравнению с исходным ее содержанием) половинки листьев помещались во влажную камеру при комнатной температуре на определенное время. После экспозиции листья высушивались при температуре 80° в сушильном шкафу, и алкалоиды определялись по методу Шмука и Бороздиной (15).

Материал экстрагировался эфиром, после удаления эфира вытяжка подвергалась нитрозированию и осаждению пикриновой кислотой; при этом никотин выпадал в виде кристаллического осадка, норникотин и анабазин, как вторичные основания, образуя нитрозосоединения, оставались в растворе, благодаря чему представлялось возможным раздельное их определение при совместном нахождении в растворе.

При инфильтрации никотина в листья N. glutinosa наблюдается интенсивное поглощение кислорода, и соответственно увеличивается выделение углекислоты. Дыхательный коэффициент понижается. Инфильтрация анабазина совершенно не влияет ни на поглощение кислорода, ни на выление углекислоты. Такое резкое различие в поведении двух алкалоидов-гомологов в данном случае можно объяснить только их строением, и, в частности, наличием N-метильной группы у никотина (табл. 1).

Таблица 1

Влияние никотина и анабазина на дыхание листьев Nicotiana glutinosa
(экспозиция 24 часа, определение через 15 мин. Варбург)

№ опыта	Никотин						Анабазин					
	контроль			опыт			контроль			опыт		
	O_2	CO_2	КД	O_2	CO_2	КД	O_2	CO_2	КД	O_2	CO_2	КД
	в микролитрах на грамм листьев											
1	35,01	33,14	0,95	54,61	49,04	0,90	44,36	44,61	1,00	48,42	45,54	0,95
2	36,10	34,22	0,95	51,43	46,12	0,90	52,45	46,66	0,89	53,51	44,00	0,82
3	44,39	46,61	1,05	71,55	65,16	0,91	42,09	31,70	0,75	44,44	39,99	0,90
4	42,73	43,54	1,02	71,84	63,41	0,88	—	—	—	—	—	—

При инфильтрации никотина в листья растений Nicotiana были получены следующие результаты, приведенные в табл. 2.

Из этих данных видно, что введенный в листья испытанных растений никотин вызывает резкое повышение поглощения кислорода у норникотинных растений, но он почти не сказывается на никотинных растениях. Исключением является N. affinis, садовый табак, обычно не содержащий алкалоидов, который в противоположность остальным растениям показал даже снижение поглощения кислорода. Следовательно, никотин является довольно активным действующим началом и влияет на основную функцию растительного организма — дыхание.

Норникотинные растения проявили определенную закономерность, ажающуюся в том, что процесс деметилирования никотина у них идет аллельно дополнительному погло- нию кислорода (табл. 3).

Таблица 2

Влияние никотина на поглощение кислорода листьями растений Nicotiana (экспозиция 24 часа, определение через 15 мин. Варбург)

№ опыта	Растение	Поглощение O_2, µл на 1 г листьев	
		контроль	опыт
1	N glutinosa	35,01	54,61
2	N. glauca	28,18	44,36
3	N. multivalvis	44,93	66,26
4	N. longiflora	31,50	63,27
5	N. tabacum	40,84	45,00
6	N. petiolaris	46,37	37,14
7	N. affinis	76,28	64,45

Так, N. tabacum и N. petiolaris, видимому, в заметных количест- никотина не изменяют, что было тверждено в других отдельных тах и что обусловливает нахожде- в этих растениях норникотина шь в качестве сопутствующего алоида.

N. glutinosa, N. glauca; N. longi- а и N. multivalvis проявили резко аженную способность к превра- нию никотина с дополнительным лощением при этом кислорода.

Таким образом, наши исследования показали что лабильная N-метиль- группа пирролидинового кольца никотина легко отщепляется в про- се обмена в растениях; это приводит к превращению никотина в норни- тин и тем самым обусловливает аккумуляцию этого алкалоида в данных тениях рода Nicotiana. Параллельно деметилированию никотина идет енсивное поглощение кислорода, и соответственно повышается коли- ство выделяемой углекислоты. Дополнительное поглощение кислорода и дыхании, как реакция организма на введенный никотин. позволяет едположить участие никотина в тех или иных реакциях обмена, связан- х с потреблением необходимой энергии для их осуществления.

Таблица 3

Деметилирование никотина листьями табака

№ опыта	Растение	Инфильтрированное вещество	Сумма алкалоидов, мг на 1 г сух. вещ.	Никотин, мг на 1 г сух. вещ.	Вторичные основания, мг на 1 г сух. вещ.	Превращенный никотин, %
1	N. glutinosa	Вода	9,87	—	9,87	—
		Никотин	15,41	0,95	14,46	82
2	N. glauca	Вода	19,17	—	19,17	—
		Никотин	41,14	—	41,14	100
3	N. multivalvis	Вода	10,00	—	10,00	—
		Никотин	19,08	—	19,08	100
4	N. longiflora	Вода	20,71	8,28	12,42	—
		Никотин	32,46	15,36	17,10	60
5	N. tabacum	Вода	26,35	15,76	10,58	—
		Никотин	41,60	30,05	11,54	6
6	N. petiolaris	Вода	17,16	17,94	—	—
		Никотин	42,07	36,21	5,73	23
7	N. affinis	Вода	8,97	—	8,97	—
		Никотин	28,94	12,14	16,80	39

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Hegnauer, Die Kulturpflanze (1957). [2] H. B. Schröter, Arch. Phar- z., **222/60**, 3, 141 (1955). [3] А. А. Шмук, А. С. Бороздина, ДАН, **32**, 62 (1941); IX, **12**, 1582 (1939). [4] H. H. Smith, C. R. Smith, J. Agric. Res., **65**; 347 (1942). . F. Dawson, Am. J. Bot., **32**, 416 (1945); **29**, 813 (1942). [6] Г. С. Ильин, ДАН, № 2, 247 (1948); Физиол. раст., **2**, № 6, 573 (1955). [7] А. П. Орехов, Р. А. Коно- лова, ЖОХ, **7**, 646 (1937). [8] M. Pöhm, Die Kulturpflanze (1957). [9] W. C. Franken- rg, Adw. Enzymol., **6**, 309 (1946). [10] А. А. Шмук, А. П. Смирнов, Г. С. Иль- , ДАН, **32**, 365 (1941). [11] K. Mothes, K. Hike, Naturwissensch., **31**, 17 (1943). H. Schmid, Ber. Schweiz. Bot. Ges., Bern, **58**, 5 (1948). [13] H. B. Schröter, Engelbrecht, Arch. Pharmaz., **290/62**, 4, 204 (1957). [14] C. Pyriki, Die lturpflanze (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

БИОХИМИЯ

К. Г. КАРАГЕЗЯН

БЕЗУСЛОВНОРЕФЛЕКТОРНЫЕ И УСЛОВНОРЕФЛЕКТОРНЫЕ СДВИГИ НЕКОТОРЫХ СТОРОН СИСТЕМЫ СВЕРТЫВАНИЯ КРОВИ УГЛЕВОДНОГО ОБМЕНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ДОЗ АДРЕНАЛИНА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 21 IX 1957)

На протяжении последних лет мы под руководством Г. Х. Бунятян разрабатываем вопросы условнорефлекторной регуляции системы свертывания крови, уделяя при этом особое внимание сдвигам, наступающим пр развитии процесса внутреннего торможения. Как показали результаты наших исследований, под воздействием адреналина и электрокожного («болевого») раздражения резко сокращаются время свертывания крови, протромбиновое время, возрастает содержание кальция, тромбоцитов, лейкоцитов при этом развиваются также соответствующие внешние признаки возбуждения животного. Аналогичные сдвиги наступали при применении условного раздражителя (манипуляции введения физиологического раствора и зву электрического звонка, ранее сочетавшегося с электрокожным раздражением). Дальнейшее изолированное действие одного условного раздражителя приводило к угасанию положительной условнорефлекторной реакци и развитию процесса внутреннего торможения, при котором развивалис сдвиги в противоположном направлении по сравнению с теми, которые наблюдались при безусловном и условнорефлекторном возбуждении животного. О глубине процесса внутреннего торможения нам часто приходилос судить по купированию характерного действия адреналина и электрокожного раздражителя на изученные нами сдвиги некоторых сторон систем свертывания крови на фоне выработанного тормозного процесса. Аналогичные данные были получены Перельцвейгом (1) в лаборатории И. П. Павлова: количество выделенной слюны значительно уменьшалось под действием соляной кислоты при длительном угашении условного кожномеханического кислотного рефлекса. Долин же (2) установил факт купировани симптомов морфийного отравления на фоне выработанного условного тормоза. Почти всегда нам удавалось констатировать полное купировани характерного действия указанных раздражителей, и, мало того, под их действием нередко разыгрывалась картина, характерная только для тормозного процесса. В тех же случаях, когда процесс внутреннего торможени вырабатывался в недостаточной степени, примененный на этом фоне безусловный раздражитель проявлял двоякое действие, иначе говоря, имело мест расщепление его характерного действия: в отношении одних процессов отмечались сдвиги, соответствующие тормозному процессу, в отношении других — указанных безусловных раздражителей.

В наших прежних исследованиях было установлено, что сдвиги, наступающие во времени свертывания крови при условнорефлекторном возбуждении и торможении, не всегда совпадают во времени с соответствующим изменениями содержания ингредиентов системы свертывания крови (протромбиновое время, ионы кальция, форменные элементы крови и пр. (3-7)). При изучении отдельных сторон углеводного обмена было установлено, чт под действием адреналина, а также условного раздражителя наиболее под жным компонентом является пировиноградная кислота (3,8). Неодновре- нное проявление условнорефлекторной реакции животного со стороны вигов содержания компонентов углеводного обмена имело место и при ложительном условном пищевом рефлексе (9,10). Исследования в области ловнорефлекторных сдвигов количества восстановленного глютатиона, юкозы, фосфатов, аскорбиновой кислоты и т. д. показали, что при безуслов- м раздражителе инсулине условнорефлекторные изменения восстанов- нного глютатиона (11) и фосфора (12) наступают раньше сдвигов уровня юкозы в крови. Было показано, что действие подпороговых доз инсулина различные стороны обмена веществ реализуется в неодинаковой степени. ньше всего эти изменения наступают в отношении сдвигов количества сстановленного глютатиона и аскорбиновой кислоты (13), а затем уже тношении сдвигов уровня глюкозы в крови. На основании этих исследо- ний перед нами встала задача изучить с помощью применения различных з адреналина, в каком именно звене системы свертывания крови и угле- дного обмена происходят ранние безусловнорефлекторные изменения имеется ли зависимость между последними и проявлением условнорефлек- рных сдвигов в соответствующем звене при становлении условного реф- кса.

Исследования проводились над шестью собаками одного и того же пола амцы) и приблизительно одинакового веса в трех сериях. В первых двух риях определялись время свертывания крови, протромбиновое время, тивность протеаз, количественные сдвиги ионов кальция, тромбоцитов, йкоцитов, эритроцитов, а из компонентов углеводного обмена — глюко- ы и пировиноградной кислоты. После установления ровного контрольного она, при котором один только укол не вызывал заметных изменений в те- нии указанных процессов, мы приступили к испытанию действия различ- ых доз адреналина на изученные стороны системы свертывания крови и уг- еводного обмена. Кровь для исследований бралась из наружной яремной ены до и через 5 и 20 мин. после соответствующих манипуляций. В нее же вводился адреналин.

Как показали результаты исследованных двух первых серий, время ертывания крови является наиболее чувствительным показателем: оно кращалось даже при введении 1 γ адреналина; наряду с этим не отмеча- ось параллелизма в сдвигах содержания изученных ингредиентов. Этот акт еще раз свидетельствует о том, что свертывание крови является весьма ложным физиологическим процессом, в котором участвуют многочислен- ые факторы организма.

Постепенное повышение дозы адреналина приводило к последователь- ому включению в безусловнорефлекторную реакцию организма новых нгредиентов. Наиболее ранние сдвиги в подавляющем большинстве слу- аев после свертывания крови отмечались со стороны протромбинового ремени, ионов кальция, активности протеаз и числа тромбоцитов. Из омпонентов углеводного обмена в безусловнорефлекторную реакцию, в за- исимости от дозы примененного адреналина, раньше всего, как правило, ключается пировиноградная кислота, в то время как содержание глюкозы крови не подвергается сколько-нибудь заметным изменениям. Наши ис- ледования показали, что при последовательном повышении дозы адрена- ина позже всего в безусловную реакцию вовлекаются сдвиги уровня глю- озы и числа эритроцитов в крови. Тем не менее, мы пока лишены возмож- ости утверждать, что какая-то определенная доза адреналина способна ызывать у всех подопытных собак одинаковые по своему характеру сдвиги.

В наших исследованиях мы ставили себе целью выяснить также, имеет- я ли зависимость между быстротой проявления условнорефлекторной ре- кции в отношении сдвигов того или иного компонента и его ранним вклю- ением в безусловнорефлекторную реакцию организма под действием воз- астающих доз адреналина. Эти исследования показали, что и проявление словнорефлекторной реакции организма на сдвиги отдельных сторон обмена веществ в большинстве случаев с некоторыми отклонениями повторяет последовательность включения их в безусловнорефлекторную реакцию при воздействии различными дозами адреналина. Как показали результаты наших исследований, условнорефлекторное повышение уровня глюкозы в крови и числа эритроцитов происходит после длительного подкрепления более высокими дозами адреналина, чем это наблюдается со стороны остальных показателей. Наряду с этим нам не раз приходилось сталкиваться с ранее установленным фактом, когда при первом применении условного раздражителя картина условнорефлекторных сдвигов проявлялась не полностью во всех изученных процессах. Раньше всего условнорефлекторная реакция проявляется со стороны времени свертывания крови, в то время как для получения такого же результата в отношении сдвигов содержания остальных ингредиентов требовалось дополнительное подкрепление условного рефлекса.

Учитывая тот факт, что время свертывания крови является наиболее реактивным показателем, реагирующим на введение малейших доз адреналина, в третьей серии наших исследований мы поставили перед собой цель охватить как можно большее число ингредиентов, имеющих отношение к процессу свертывания крови, и постараться, по возможности, ближе подойти к разрешению вопроса о том, за счет каких именно компонентов осуществляется ранняя безусловнорефлекторная реакция организма в отношении времени свертывания крови при воздействии различными дозами адреналина. С этой целью в исследования было включено определение содержания фибриногена и фибриногеназной активности. В этих опытах изучались также изменения содержания молочной кислоты, неорганических фосфатов, аденозинтрифосфата, имеющих определенное отношение к углеводному обмену. Однако исследования с фибриногеназной активностью крови показали, что таковая выражена у собак слабо и не подвергается заметным изменениям под действием адреналина, почему в дальнейшем определение фибриногеназной активности крови и было прекращено.

Как и в исследованиях предыдущих серий, нами было установлено, что время свертывания крови является наиболее чувствительным к воздействию 1 γ адреналина показателем в системе свертывания крови. Наряду с этим наблюдалось одновременное повышение уровня фибриногена в крови. Тем не менее, нами неоднократно отмечалось, что сдвиги содержания некоторых ингредиентов, в том числе и фибриногена, с повышением доз адреналина становятся несколько менее отчетливыми, что приводило к нарушению вышеуказанного параллелизма. Результаты исследований третьей серии показали, что из компонентов углеводного обмена наиболее чувствительными к малым дозам адреналина является молочная кислота, затем пировиноградная кислота и, наконец, глюкоза, а из всех изученных показателей наименее подвижными являются сдвиги содержания аденозинтрифосфорной кислоты и неорганических фосфатов крови. Нами было замечено наличие определенной взаимосвязи между понижением содержания неорганических фосфатов крови и повышением количества аденозинтрифосфорной кислоты.

По ходу исследований во всех трех сериях было отмечено, что несмотря на четкое повышение уровня глюкозы, молочной кислоты и числа эритроцитов под действием массивных доз адреналина развитие аналогичных сдвигов под действием условного раздражителя достигается относительно труднее. Однако применение малых доз адреналина, не вызывавших в контрольных опытах сколько-нибудь заметных сдвигов этих веществ (1,2 γ), взамен условного раздражителя, вызывало проявление характерной адреналиновой реакции. Дальнейшее многократное применение малых доз адреналина привлекло наше внимание в том отношении, что отмечалось определенное затихание положительной условнорефлекторной реакции и проявление картины, неоднократно наблюдаемой при развитии процесса внутреннего торможения. Несмотря на эти интересные факты дальнейшее изучение действия подпороговых доз адреналина было прервано, и мы присту-

ги к воздействиям одним только изолированным условным раздражите-
м, который вскоре привел к развитию хорошо выраженного процесса
утреннего торможения. Развитие его, как и в прежних исследованиях,
оисходило волнообразно, дробно. Результаты наших исследований пока-
ли, что в подавляющем большинстве случаев позже всего угашается ус-
вный рефлекс на те сдвиги, на которые он вырабатывается раньше. Это,
авным образом, относится ко времени свертывания крови, протромбино-
му времени, числу тромбоцитов и пр. Следует отметить, что процесс рас-
рмаживания также происходит постепенно и раньше всего проявляется
тношении тех процессов, на которые выработалось внутреннее торможе-
е недостаточной глубины. В ряде же случаев, когда тормозный процесс
отношении некоторых сдвигов вырабатывается плохо, либо же вообще
вырабатывается, имеет место расщепление характерного действия адре-
лина, примененного на этом фоне. В подобных случаях нам не раз прихо-
лось прибегать к тренированию тормозного процесса, в результате кото-
го очень часто удавалось добиться развития более углубленного внутрен-
го торможения в течение относительно более короткого времени.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установ-
но, что из всех изученных нами сторон системы свертывания крови и угле-
дного обмена наиболее чувствительным к минимальным дозам адреналина
ляется время свертывания крови, которое, по всей вероятности, обеспе-
вается за счет более тонких и чувствительных механизмов, включающихся
тот процесс. Из компонентов углеводного обмена наиболее чувствитель-
м к малым дозам адреналина является молочная кислота, и, наоборот,
большинстве случаев позже всего в безусловную и условнорефлекторную
акцию вовлекаются сдвиги уровня глюкозы и числа эритроцитов, содер-
ния неорганического фосфора и аденозинтрифосфорной кислоты. При
авнении же реактивности двух систем — системы свертывания крови
углеводного обмена — к воздействиям различными дозами адрена-
на можно сказать, что из двух этих физиологических систем
иболее чувствительной к адреналину является система свертывания кро-
, что, собственно, говорит в пользу ее большей биологической роли для
ганизма.

Эти исследования, пока не давая окончательного ответа на все поставлен-
е нами вопросы, создают определенные возможности для их дальнейшего
учения.

Институт физиологии
Академии наук АрмССР

Поступило
28 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. П. Павлов, Полн. собр. соч., **4**, 1951, стр. 69. [2] А. О. Долин, Арх. биол.
ук, **65**, в. 1, № 4, 39 (1939). [3] Г. Х. Бунятян, Тез. докл. научн. сессии, посвящ.
пр. высш. нервн. деят. и компенс. приспособл., Изд. АН АрмССР, 1953, стр. 9.
Г. Х. Бунятян, К. Г. Карагезян, ДАН, **99**, № 5, 831 (1954). [5] К. Г. Кара-
зян, Докл. АН АрмССР, **20**, № 1, 27 (1955). [6] К. Г. Карагезян, Тез. докл.
научн. сессии аспирантов и клин. ординаторов Ереванск. гос. мед. инст., Ереван, 1954,
. 3. [7] К. Г. Карагезян, Тез. совещ. по пробл. азотн. обмена и нервн. регул.
мена веществ, Изд. АН АрмССР, 1954, стр. 40. [8] Э. Е. Мхеян, Тез. докл. 2 Закав-
зск. съезда физиол., биохим. и фармакол., Изд. АН ГрузССР, Тбилиси, 1956, стр. 167.
Г. С. Хачатрян, там же, стр. 229. [10] Г. С. Хачатрян, Тез. докл. совещ. по
обл. азотн. обмена и нервн. регул. обмена веществ, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1954, стр.
. [11] В. Б. Егян, С. С. Оганесян, Тез. докл. научн. сессии по вопр. высш. нервн.
ят., посвящен. 17-летию со дня смерти И. П. Павлова, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1953,
р. **22**. [12] Г. Т. Адунц, там же, стр. 5. [13] С. С. Оганесян, В. Б. Егян,
з. докл. совещ. по пробл. азотн. обмена и нервн. регул. обмена веществ, Изд. АН АрмССР,
еван, 1954, стр. 3.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

БИОХИМИЯ

В. В. ЮРКЕВИЧ и Л. Т. ГОРОДОВИЧ

О СИНТЕТИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ ОБРАЗОВАНИЯ АКТИВНОЙ ИНВЕРТАЗЫ У SACCHAROMYCES GLOBOSUS ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРЕПАРАТОВ ДРОЖЖЕВОЙ ИНВЕРТАЗЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 12 VIII 1957)

В работе В. В. Юркевича и Р. В. Швейкиной (¹) было установлено, что если клетки Saccharomyces globosus, не имеющие активной инвертазы поглощают из раствора в процессе брожения препарат дрожжевой инвертазы и затем после отмывания бродят на сахарозе или моносахаридах то активность инвертазы, обнаруживаемая в клетках после автолиза, всегда больше, чем активность, оставшаяся в клетках после поглощения и отмывания. В данном случае имеет место быстрое (в течение нескольких часов) индуцированное образование в клетках нового активного фермента в отличие от случаев медленного приспособления этого же штамма (S. globosus 349) к сахарозе, имевших место в экспериментах К. В. Косикова (²) где создавались иные условия адаптации. В этих случаях, как было показано А. И. Опариным, Н. С. Гельман и И. Г. Жуковой (³), у S. globosus также появляется активная инвертаза.

Опытами В. В. Юркевича и Р. В. Швейкиной (¹) установлено, что это быстрое появление способности клеток образовывать активную инвертазу не происходит, если вместо активного препарата инвертазы, клетки будут поглощать препарат, инактивированный нагреванием, т. е. что в стимуляции образования клетками инвертазы участвует термолабильный компонент препарата.

Изучая механизм влияния препарата фермента на появление у клеток способности образовывать данный фермент, мы в настоящей работе выясняем значение азотного питания в этом процессе и синтетический характер образования активной инвертазы.

В упомянутой уже работе (¹) для стимуляции образования инвертазы у S. globosus использовался сравнительно малоочищенный препарат фермента. Подвергнув подобный препарат, хорошо стимулирующий образование фермента, очистке адсорбцией на трехкальциевом фосфате (⁴), мы обнаружили, что очищенный, значительно более активный препарат в тех же условиях опыта (¹), не обладает стимулирующим действием. Этот результат мог означать, что или в очищенном препарате инвертазы нет стимулирующего компонента, или стимулирующий компонент остался в данном препарате, но для стимуляции необходима еще какая-то иная часть препарата, удаленная при очистке. Опытные данные подтвердили второе предположение, причем удаляемая при очистке, но необходимая для стимуляции часть препарата оказалась термостабильной.

Если в наших опытах применялся раствор, содержащий 0,01% очищенного активного препарата и 0,02% препарата неочищенного, инактивированного предварительно 15-минутным выдерживанием в кипящей водяной бане, то такое сочетание препаратов оказывало хорошее стимулирующее действие. Данные этих опытов приведены в табл. 1 *. Все определения проводились по методике, описанной ранее (¹).

---

* В опытах принимала участие Г. П. Хохрина.

Данные табл. 1 убедительно показывают, что в стимуляции образования тивной инвертазы у S. globosus наряду с термолабильным компонентом епарата участвует термостабильный компонент.

В связи с тем, что в литературе отмечалось значение источников та для индуцированного обра- ания ферментов у микроорганиз- в (5), естественно было предпо- жить, что термостабильная часть шего неочищенного препарата изучаемом нами эффекте имеет ачение источника азотного пита- я. Это предположение подтвер- пось экспериментами, показав- ми, что для получения эффекта разования инвертазы у S. globo- оказалось возможным вместо активированного неочищенного епарата добавлять к очищенному епарату аминокислоты.

Таблица 1

Участие термостабильной части препарата в стимуляции образования активной инвертазы у Saccharomyces globosus (активность фермента в миллиграммах инверта на 100 мг сырого веса дрожжей)

Характер ферментного препарата	№ опыта	Осталось фермента в клетках после поглощения и отмывания (по разности)	Найдено в дрожжах инвертазы после автолиза	Образовалось инвертазы в дрожжах
Неочищенный	1	25,0	46,0	21,0
	2	57,4	72,6	15,2
Очищенный	1	31,6	31,6	0,0
	2	55,0	55,0	0,0
Неочищенный, инактивированный нагреванием	1	0,0	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0
Очищенный + неочищенный, инактивированный	1	48,0	76,8	28,8
	2	45,8	66,8	21,0

Опыты проводились по упоми- вшейся уже методике (1), очи- нный препарат фермента брался 0,01%-й концентрации, амино- слоты добавлялись к водному створу препарата инвертазы в ко- честве 20 мг на 60 мл раствора 033%), туда же добавлялось глюкозы. В случае смеси из аминокислот, каждой аминокислоты бралось по 5 мг. Так как аминокис- ты несколько задерживали поглощение инвертазы клетками S. globosus, время выдерживания дрожжей в упомянутом растворе было, вместо инятых в других опытах $1^1/_2$ часов,— 2 часа (в опыте с аспарагином — $1^1/_2$ часа). Дрожжи затем двукратно промывались водой, бродили на водном растворе сахарозы, которую S. globosus хорошо сбраживает уже за счет сорбированной из среды инвертазы (6), и подвергались автолизу. Данные опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

яние аминокислот на образование ивной инвертазы у S. globosus тивность инвертазы в миллиграммах ерта на 100 мг сырого веса дрожжей)

инокислоты, добавленные очищенному препарату инвертазы	№ опыта	Осталось фермента в дрожжах после поглощения и отмывания (по разности)	Найдено инвертазы в клетках после автолиза	Образовалось инвертазы в дрожжах
кокол ин стин парагин	1 2	16,6 12,0	35,6 26,4	19,0 14,4
кокол	3	37,8	51,0	13,2
ин	4	36,8	52,4	15,6
парагин	5	16,0	21,6	5,6

Следует указать, что к опытам, данные которых приведены в табл. 2, ставились параллельно следующие контрольные опыты: 1) со смесью аминокислот в сочетании с тем же препаратом фермента, инактивированным нагреванием (в этом случае сахароза для последующего брожения заменялась инвертом); 2) с активным ферментным препаратом без аминокислот; 3) с аминокислотами без препарата фермента (последующее брожение на инверте). Во всех контрольных опык прирост ферментативной активности в автолизатах не обнаруживался. всех опытах данной работы посторонней инфекции не наблюдалось икроскопирование).

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что при стимуля- и быстрого образования активной инвертазы у S. globosus препаратами вертазы, наряду с термолабильным компонентом препарата, требуется источник азотного питания. Кроме того, как это было показано ранее (¹), для данного процесса требуется специфический субстрат и процесс брожения. Аминокислоты в данном случае безусловно играют роль, прежде всего, источника азота, так как потребности в углероде у дрожжей могут удовлетворяться за счет сахаров, однако прироста ферментативной активности лишь за их счет не происходит (контроль 2). Данные табл. 2 показывают, что в качестве достаточного источника азота могут выступать различные отдельные аминокислоты, что говорит о неспецифичности здесь источника азота. Это тем более подчеркивает использование азота аминокислот и не столько их углеродного скелета Однако мы не можем в данном случае говорить о полностью аминоавтотрофном синтезе, так как известно, что клетки дрожжей содержат запасы свободных аминокислот и что синтез адаптивных ферментов клетки может происходить за счет расходования других белков (Ж. Моно, а также С. Шпигельман — см. (⁵)).

Наши данные показывают, что изучаемый эффект увеличения в клетках инвертазной активности не связан с повышением активности той порции фермента, которая сорбирована из среды и осталась связанной с клеткой, так как этот эффект не дает очищенный препарат без источников азотного питания. Следовательно, в данном случае происходит образование дополнительной активности, связанной с синтетическим процессом. Об этом же говорит необходимость здесь энергетического обмена (¹). Следует указать на большое сходство условий образования активной инвертазы у S. globosus под влиянием препаратов этого фермента с условиями других случаев (², ³, ⁵) синтеза адаптивных ферментов.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
12 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Юркевич, Р. В. Швейкина, ДАН, **97**, № 2 (1954). ² К. В. Косиков, Генетика дрожжей и методы селекции дрожжевых культур, Изд. АН СССР, 1954. ³ А. И. Опарин, Н. С. Гельман, И. Г. Жукова, ДАН, **99**, № 4 (1954). ⁴ А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951. ⁵ Adaptation in micro-organisms, 3 Symposium of the Society for General Microbiology held at the Royal Institution, London, April 1953, Cambridge, 1953. ⁶ А. И. Опарин, В. В. Юркевич, ДАН, **66**, № 2 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Н. БАШКИРОВ, В. В. КАМЗОЛКИН, К. М. СОКОВА и Т. П. АНДРЕЕВА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 26 VI 1957)

Окисление парафиновых углеводородов в жидкой фазе является слож-
м химическим процессом и слагается из ряда параллельно и последова-
льно идущих реакций. В настоящее время является общепринятым поло-
ние о том, что окисление углеводородов до углекислого газа и воды про-
ает через промежуточное образование продуктов неполного окисления.
мягких условиях оказывается возможным в качестве основных продуктов
исления углеводородов получать ряд кислородсодержащих продуктов:
рекиси, спирты, кетоны, кислоты и др. При этом образование указанных
единений протекает в большинстве случаев с соизмеримыми скоростями
приводит в итоге к получению сложной смеси кислородсодержащих про-
ктов.

На основе представлений о стадийном характере процесса окисления
ами был разработан синтез высших спиртов жирного ряда, методом пря-
ого окисления парафиновых углеводородов в присутствии борной кисло-
ы (1). Данный процесс представляет большой практический и научный ин-
ерес. Впервые удалось фиксировать окисление углеводородов на одной из
ачальных стадий процесса — стадии образования спиртов.

Общее представление о стадийном характере процесса окисления неиз-
жно ставит вопрос о выяснении химизма и механизма протекания от-
льных стадий. С этой целью нами было проведено окисление ряда инди-
идуальных углеводородов и изучен состав полученных спиртов. В резуль-
ате выполненной работы удалось установить некоторые закономерности
кислительных превращений углеводородов и, прежде всего, ответить на
опрос: связан ли процесс образования спиртов с деструкцией молекулы
сходного углеводорода.

Окисление углеводородов проводилось нами при нормальном давлении
зотно-кислородной смесью, содержащей 3,0—3,5% кислорода, и удельном
асходе окисляющего газа 1000 л/кг час. Количество добавляемой борной
ислоты составляло 5% от исходного углеводорода. Температура реакции
65—170°, продолжительность — 4 часа.

Окисление велось в реакторе, представляющем собой стеклянный ци-
индр диаметром 50 мм и высотой 250 мм с впаянной в нижнюю часть пори-
той пластинкой (фильтр № 1), через которую распределялся окисляющий
аз. В верхней части реактора устанавливалась ловушка Дина с обратным
олодильником. Реактор помещался в глицериновую баню, температура
которой регулировалась с точностью ± 1°.

Применяемые для окисления индивидуальные углеводороды были полу-
ены из широкой фракции гидрированного синтина, путем ректификации
вакууме на колонке высокой эффективности. Характеристика углеводо-
одов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика углеводородов

№№ п.п.	Наименование углеводорода	Эмпирическая формула	Физические константы				Литературные данные			
			т. кип., °С/мм рт. ст.	т. крист., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип., °С/мм рт. ст.*	т. крист., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
1	*н*-Тридекан	$C_{13}H_{28}$	94,0—95,5/5,2	—	1,4256	0,7564	94,1/5,2	—	1,42560	0,7563
2	*н*-Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	107,5—109,5/5,2	—	1,4289	0,7638	108,5/5,2	—	1,42888	0,7630
3	*н*-Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	122,0—122,5/5,2	8,9	1,4320	0,7686	122,1/5,2	10,0	1,43185	0,7684
4	*н*-Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	105,5—105,7/1	16,6	1,4344	0,7732	105,5/1	16,5—16,9(18,09)	1,43449	0,7735

---

* Расчет температур кипения при различных давлениях производился по формулам, предложенным М. Д. Тиличеевым (²).

Состав полученных оксидатов приведен в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика оксидатов

№№ п.п.	Исходный углеводород	Кислотное число	Эфирное число	Карбонильное число	Гидроксильное число	Условная глубина окисления, ммол/г	Распределение продуктов в оксидате, мол. %		
							кислоты свободные и связанные	карбонильные соединения	спирты свободные и связанные
1	*н*-Тридекан	4,3	11,1	25,6	88,8	2,51	10,9	18,1	71,0
2	*н*-Тетрадекан	5,0	8,0	30,9	91,4	2,56	9,2	21,3	69,5
3	*н*-Пентадекан	5,1	11,0	28,3	81,1	2,45	12,4	20,6	67,0
4	*н*-Гексадекан	5,7	12,6	28,0	94,4	2,74	11,9	18,2	69,9

Приведенные данные показывают, что во всех случаях основным продуктом окисления индивидуальных углеводородов являются спирты (около 70%).

Для выяснения состава и строения спиртов, последние были выделены из полученных оксидатов. Выделение спиртов проводилось следующим образом. Находящиеся в оксидате спирты в виде борнокислых эфиров отделялись от основной массы непрореагировавшего углеводорода, кислот и карбонильных соединений путем отгонки последних в вакууме. Затем (борнокислые эфиры разлагались горячей водой (на водяной бане) и полученный концентрат спиртов омылялся спиртовым раствором 0,1 *N* KOH избыток ~ 5%) с целью разложения присутствующих в нем небольших количеств сложных эфиров. После отгонки этанола и обработки остатка горячей водой спирты экстрагировались эфиром; эфирные вытяжки промывались водой, высушивались над сульфатом натрия и после отгонки эфира спирты перегонялись при остаточном давлении 1 мм рт. ст. Полученные этим путем спирты были повторно очищены через борнокислые эфиры, высушены над прокаленным сульфатом натрия и разогнаны в вакууме.

Во всех случаях основная масса (более 60%) полученных спиртов выкипала в узких температурных границах. Характеристика выделенных спиртов приведена в табл. 3.

Как можно видеть из приведенных данных (см. табл. 3), выделенные спирты по гидроксильным числам отвечают соответственно тридеканолу, тетрадеканолу, пентадеканолу и гексадеканолу и, следовательно, имеют то же число углеродных атомов в молекуле, что и соответствующий исходный углеводород. Для доказательства этого положения было предпринято исследование, предусматривающее превращение выделенных нами спиртов в углеводороды и сравнение их свойств с свойствами углеводородов, окислением которых эти спирты были получены.

Таблица 3

Характеристика выделенных спиртов, полученных окислением индивидуальных парафиновых углеводородов

№№ п.п.	Исходный углеводород	Физические константы				Литературные и расчетные данные		
		т. кип. при 1 мм рт. ст., °C	n_D^{20}	карбонильное число	гидроксильное число	наименование спирта	т. кип. при 1 мм рт. ст., °C	гидроксильное число
1	*н*-Тридекан	97,0—100,0	1,4415	0	273,4	*н*-Тридеканол-1	105,4	280,0
2	*н*-Тетрадекан	105,5—108,0	1,4435	1,2	262,8	*н*-Тетрадеканол-1	114,8	261,0
3	*н*-Пентадекан	116,0—117,0	1,4458	2,3	243,8	*н*-Пентадеканол-1	124,0	245,6
4	*н*-Гексадекан	125,0—126,8	1,4473	4,8	229,5	*н*-Гексаденол-1	133,0	231,3

Такого рода исследованию были подвергнуты спирты, полученные окис-
нием *н*-гексадекана, для чего они были дегидратированы над алюмосили-
тным катализатором в среде ксилола при температуре около 140°. Обра-
вавшиеся при этом непредельные соединения были освобождены от рас-
орителя путем отгонки последнего в вакууме, очищены от следов ксилола
сорбцией на силикагеле и перегнаны при 1 мм рт. ст. Выделенные угле-
дороды имели йодное число 109,3 (для $C_{16}H_{32}$ 113,0).

Очищенный таким образом олефин был прогидрирован в среде *н*-геп-
на над катализатором Ренея при давлении 180 ат и температуре 180°. *н*-Геп-
н был отогнан и продукт перегнан
вакууме при 5 мм рт. ст., после
го в нем были определены ре-
ракция, удельный вес, температу-
кристаллизации (см. табл. 4).

Таблица 4

Характеристика углеводорода, полученного из спиртов

Физические константы	Углеводород, полученный из спиртов (продукта окисления *н*-гексадекана)	Исходный *н*-гексадекан
Т. кип. при 5 мм рт. ст., °C	134,0—135,5	134,3—134,5
n_D^{20}	1,4350	1,4344
d_4^{20}	0,7748	0,7732
Т. крист., °C	16,3	16,6

Сопоставление свойств углево-
рода, полученного из спирта,
исходного, показывает, что ука-
нные углеводороды идентичны.
то подтверждается отсутствием
епрессии при определении темпе-
атуры кристаллизации смеси этих
леводородов (в отношении 1 : 1),
оторая оказалась 6,14°.

Полученный результат позво-
нет сделать вывод о том, что при
кислении *н*-парафиновых углево-
родов молекулярным кислородом в жидкой фазе, в применяемых нами
словиях, образуются преимущественно спирты, содержащие то же число
глеродных атомов в молекуле, что и исходный углеводород с сохране-
нием его структуры. Таким образом, жидкофазное окисление парафино-
ых углеводородов в спирты при температуре 165—170° в присутствии
орной кислоты в основном протекает без деструкции молекулы исход-
ого углеводорода.

При определении содержания первичных и вторичных спиртов в иссле-
уемом продукте мы встретились с большими трудностями. Попытка исполь-
овать для этой цели известные в литературе методы (3, 4) не привела нас к
оложительным результатам. Проверка этих методов на ряде индивидуаль-
ых спиртов с числом углеродных атомов в молекуле от C_8 до C_{18} и различ-
ым положением гидроксильной группы, а также на их смесях, показала
х непригодность. Ошибки и расхождения при анализе достигали весьма

больших величин. Это обстоятельство вынудило нас поставить специальное исследование по разработке метода количественного определения первичных и вторичных спиртов. Для решения поставленной задачи мы использовали реакцию окисления спиртов хромовой кислотой в среде ледяной уксусной кислоты. В результате проведенного исследования удалось разработать метод, обеспечивающий определение первичных и вторичных спиртов с точностью около 5% (⁵).

Используя указанный метод, нам удалось определить состав исследуемых спиртов, полученных окислением индивидуальных углеводородов. Ниже приведены результаты анализа указанных спиртов (в мол. %):

Исходные углеводороды	Первичные спирты	Вторичные спирты
н-Тетрадекан	11,3	88,7
н-Пентадекан	12,2	87,8
н-Гексадекан	12,3	87,7

Приведенные данные показывают, что процесс окисления парафиновых углеводородов в спирты в указанных условиях протекает в основном без деструкции молекул углеводородов. Основная масса образующихся спиртов содержит то же число углеродных атомов в молекуле, что и исходный углеводород. В принятых условиях жидкофазного окисления образуются преимущественно вторичные спирты. В выделенных нами спиртах содержание вторичных спиртов составляет около 90%. Взаимодействие кислорода с молекулами парафиновых углеводородов нормального строения протекает главным образом по вторичным углеродным атомам.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Башкиров, Хим. наука и промышл., **1**, 273 (1956). [2] Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в. 4, 311 (1953). [3] S. Sabetay, Y. Naves, Ann. Chim. Anal. Chim. Appl., **19**, 35 (1937); Zs. analyt. Chem., **120**, 275 (1940). [4] C. Hell, Lieb. Ann., **223**, 269 (1884). [5] А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева, Хим. и технол. топлива и масел, № 4, 7 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОЛОГИЯ

В. М. БОГОМАЗОВ

ВУЛКАНОГЕННЫЕ ФАЦИИ В УГЛЕНОСНОМ КАРБОНЕ СЕВЕРНОГО ПРИБАЛХАШЬЯ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 VIII 1957)

Изучение угленосных отложений карбона Северного Прибалхашья, оводившееся в течение последних трех лет автором по инициативе науч- го руководителя Казахстанской угольной экспедиции А. А. Петренко, зволило установить в разрезе леносного карбона этого района ирокое распространение вулка- генных фаций, являющихся глав- й отличительной особенностью сравнению с известными разре- ми угленосного карбона в Цент- льном Казахстане, в частности эталонным разрезом Карагандин- ого бассейна. Это различие в стро- ии разрезов каменноугольных ложений названных двух райо- в можно хорошо видеть на при- ере Кемельбекского месторождения, изучавшегося нами с участием А. Петренко.

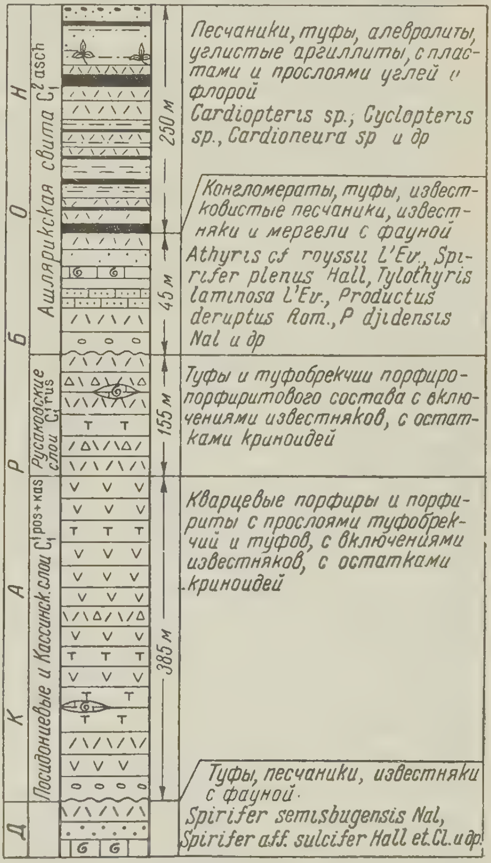

К
А
Р
Б
О
Н
Д
Ашлярикская свита C_1^2 asch
Русаковские слои C_1^1 rus
Посидониевые и Кассинск. слои C_1^1 pos+kas
250 м
45 м
155 м
385 м
Песчаники, туфы, алевролиты, углистые аргиллиты, с пластами и прослоями углей и флорой Cardiopteris sp., Cyclopteris sp., Cardioneura sp. и др.
Конгломераты, туфы, известковистые песчаники, известняки и мергели с фауной Athyris cf. roysii L'Ev., Spirifer plenus Hall, Tylothyris laminosa L'Ev., Productus deruptus Rom., P. djidensis Nal. и др.
Туфы и туфобрекчии порфиро-порфиритового состава с включениями известняков, с остатками криноидей
Кварцевые порфиры и порфириты с прослоями туфобрекчий и туфов, с включениями известняков, с остатками криноидей
Туфы, песчаники, известняки с фауной
Spirifer semisbugensis Nal, Spirifer aff. sulcifer Hall et Cl. и др.

Рис. 1. Стратиграфическая колонка доугленосных и угленосных отложений Кемельбекского месторождения

На Кемельбекском месторожде- ии, в отличие от Карагандинско- бассейна, в основании карбона звиты эффузивно-вулканогенные ации, представленные подводными злияниями покровных лав и туфов ислого и основного состава, в то ремя как в Караганде, согласно нным А. А. Петренко (4), им ответствуют рифоподобные фации крытого шельфа посидониевых ссинских и русаковских слоев, ны этрень и турнейского яруса очень бедными признаками вул- анических проявлений.

К основанию эффузивно-вул- аногенной толщи Кемельбекского есторождения, как это видно из рилагаемой колонки (рис. 1), при- очен горизонт базальных кон- омератов, залегающих на размытой поверхности известковистых песаников, туфов и известняков с фауной сульциферовых слоев.

Эффузивно-вулканогенная толща, изучавшаяся мною и А. А. Петренко а южном крыле Кемельбекской мульды, у магистральной разведочной каавы, имеет следующий разрез, считая снизу вверх:

1. Грубогалечные конгломераты, полимиктового состава . . . . мощность 40 м
2. Кварцевые порфириты . . . . мощность 10 м
3. Обломочные туфы кварцевых порфиритов . . . . . . мощность 33 м
4. Чередование покровов кварцевых порфиров и порфиритов с включениями серых кристаллических известняков, содержащих остатки фауны криноидей . . . . мощность около 300 м
5. Обломочные туфы порфиритов . . . . мощность 7 м
6. Порфириты . . . . мощность 8,5 м
7. Обломочные туфы кварцевых порфиритов, с редкими включениями темно-серых известняков . . . . мощность 5 м
8. Туфобрекчии порфиритов . . . . мощность 13 м
9. Чередование обломочных туфов кварцевых порфиритов и порфиритов . . . . мощность 50 м
10. Обломочные туфы порфиритов . . . . мощность 13 м
11. Обломочные туфы кварцевых порфиритов . . . . . . мощность 14 м
12. Чередование обломочных туфов и туфобрекчий порфиритов с редкими прослоями офитовых порфиритов . . . . мощность 28 м
13. Чередование обломочных туфов кварцевых порфиритов и туфобрекчий порфиритов . . . . мощность 14 м
14. Обломочные туфы роговообманковых порфиритов, андезитового типа . . . . мощность 7,5 м
15. Пепловые туфы среднего состава . . . . мощность 1,5 м

Общая мощность приведенного разреза порядка 540 м.

Основываясь на составе лавовых излияний, можно допустить, что дифференциация магмы вулканического очага отличалась непостоянством состава от кислых лав к основным, от кварц-порфирового к роговообманково-порфиритовому (андезитовому составу), повторяя в основном картину дифференциации магмы докаменноугольного этапа вулканических извержений. Эволюция магматического очага протекала в две стадии.

В первую, эруптивную фазу, образовалась серия лавовых покровов, преимущественно кварц-порфирового и кварц-порфиритового состава. Во вторую, эксплозивную фазу, в результате взрывной вулканической деятельности, образовалась толща туфов и туфобрекчий кварц-порфиритового, порфиритового и роговообманково-порфиритового состава, с редкими покровами порфиритов и пластовыми залежами офитовых порфиритов. Последние хорошо раскристаллизованы и представляют собой, очевидно, трещины и жерла подводящих каналов. По мере того как повышалась основность магмы, магматический очаг постепенно истощался, что видно не только на изменении состава, но и на уменьшении количества продуктов извержений во вторую фазу (154 м), по сравнению с первой (346 м). Находки включений известняков, содержащих остатки криноидей, широкое развитие хлорита, серицита и минералов эпидот-цоизитовой группы, характеризующих фазу зеленокаменного изменения, а также процессов окремнения и альбитизации, на которые указывал в свое время Н. Г. Кассин ([2], [3]) при характеристике вулканизма Казахстана, свидетельствуют в пользу подводных излияний. Выше по разрезу эффузивно-вулканогенные образования доугленосного карбона сменяются угленосными отложениями типа ашлярикской свиты Карагандинского бассейна с характерными для нее высокозольными, часто пиритизированными углями, близким комплексом фауны и набором широко распространенных в разрезе свиты фаций приморских болот и лагун.

Широкое распространение в ашлярикской свите Кемельбекского месторождения пирокластического материала в виде частых прослоев пепловых туфов или примеси пеплового материала к песчаникам и алевролитам являются, по мнению А. А. Петренко, главным и единственным отличительным признаком свиты от ее аналогов в Карагандинском бассейне.

При изучении кернового материала ряда скважин вскрывающих угле- осные отложения было установлено, что все угленасыщенные горизонты пачки углистых пород, содержащих пласты и прослои углей, как правило дстилаются туфами, в основном обломочного состава, образовавшимися результате очередных вспышек вулканизма. Вулканогенный материал, пав в значительных количествах в область депрессии месторождения не лько содействовал увеличению мощности угленосной толщи,но существенно иял на соотношения фаций, способствуя заболачиванию прибрежного лководья и возникновению на его месте болот.

Рассматривая кровлю углистых пачек, мы убеждаемся, что обычно она едставлена обломочными туфами. Появление последних приводило к екращению угленакопления. Другими словами, в периоды, следующие началом угленакопления, значительные поступления вулканогенного териала являются отрицательным для его развития фактором.

Петрографическое изучение разреза угленосной толщи показывает, что пловый материал в тех или иных количествах содержится почти во всех родах, сказываясь в сильной мере на степени их окремнения. Подобное ремнение Н. Г. Кассин ([2]) связывает с освобождением SiO_2 из пепловых стиц, попавших в теплую щелочную среду. Характерно, что в то время, к тонкий пепловый материал туфов почти равномерно распределяется разрезе угленосной свиты, более грубый материал обломочных туфов рфиритового состава появляется в разрезе спорадически, образуя хорошо раженные маркирующие горизонты, мощностью от 2 до 30 м, которые обыч- подчеркивают ритмическое строение разреза угленосной свиты. Вверх разрезу наблюдается постепенная смена туфов, от более основного и еднего, порфиритового состава внизу — к туфам кислого состава, типа арцевых порфиров вверху, с постепенным обеднением материала калие- ых полевых шпатов и возрастанием роли минералов натриевой группы д калиевой.

Столь широкое распространение эффузивно-вулканогенных и вулкано- нно-осадочных образований в разрезе подугленосного и угленосного кар- на Кемельбекского месторождения связано очевидно с приуроченностью ого месторождения к подвижной зоне Северо-Балхашской синклинали, сположенной, как известно, на пересечении двух систем разломов более ннего, северо-западного направления, соответствующего каледонским руктурам, и позднейшего, широтного, соответствующего направлению гер- нских структур, с которым совпадает и широтная структура Кемель- кского месторождения. На пересечениях этих систем разломов и связан- ых с ними приразломных трещинах, судя по всему, и зарождались очаги герцинского и герцинского вулканизма с периодически оживлявшейся лканической деятельностью, более интенсивной в турнейское время и степенно угасавшей на протяжении визейского времени.

Лаборатория геологии угля
Академии наук СССР

Поступило
23 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Ф. Беспалов, Сборн. Вопросы геологии Азии, ч. 1, 1954. [2] Н. Г. Кассин, обл. сов. геол., 4, № 9, 37 (1934). [3] Н Г. Кассин, Изв. АН КазССР. серия геол., (1952). [4] А. А. Петренко, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2, 93 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Н. С. ЗАЙЦЕВ и В. В. САЖИНА

КАЙНОЗОЙСКИЕ БАЗАЛЬТЫ В ЗОНЕ САЯНО-ТУВИНСКОГО ГЛУБИННОГО РАЗЛОМА (ТУВА)

(Представлено академиком Н. С. Шатским 19 VII 1957)

В. А. Обручевым уже давно было показано, что современный рельеф юга Центральной Сибири, в том числе и Тувинской автономной области, создан новейшими тектоническими движениями, относящимися к концу третичного — началу четвертичного времени (^{8}, ^{9}).

Многочисленные более поздние исследования полностью подтвердили эти высказывания, причем в доказательство их было приведено немало как геоморфологических, так и геологических фактов, свидетельствующих о молодости рельефа Тувы (^{1}, ^{3}, $^{10-12}$).

Одним из ярких показателей проявлений молодых движений в Туве являются излияния третичных и четвертичных базальтов, коренные выходы которых широко распространены на востоке Тувы — в бассейне рр. Бий-хема и Каа-хема, а также в соседней Монголии (^{6}, ^{7}, ^{10}, ^{12}, ^{13}). В последние годы молодые базальты обнаружены в виде многочисленных валунов и неокатанных глыб, залегающих на поверхности террас, значительно западнее — в бассейне рр. Улуг-хема и Хемчика. Сводку этих данных недавно опубликовал Г. В. Пинус (^{14}), подчеркивающий приуроченность этих излияний к зонам крупных региональных разломов.

Нами в 1955 г., при исследованиях в западной части Уюкской впадины, обнаружены коренные выходы базальтов, расположенные в зоне Саяно-Тувинского глубинного разлома, о существовании которых в литературе до сих пор ничего не было известно.

Эти базальты находятся в левобережной части бассейна верхнего течения реки Уюк и тяготеют к двум районам. Первая группа выходов находится на правобережье ручья Чинжаш непосредственно к западу от фермы одноименного названия. Здесь насчитывается до 10 разобщенных изолированных «пятен» базальтовых покровов, разбросанных на площади около 40—50 м². Размеры отдельных покровов достигают до 1,5—2 км в длину, при ширине обычно в 200—300 м, реже больше. В 15 км к западу от них имеется еще несколько небольших базальтовых «полей», находящихся в 4 км севернее пос. Малиновка.

Все указанные базальтовые поля образуют плоские вершины и гребни узких столообразных, вытянутых в северо-западном направлении гряд довольно сильно расчлененного здесь рельефа. Чинжашские базальты расположены на одном и том же гипсометрическом уровне, находясь примерно на 1100—1160 м абс. высоты и возвышаясь над современным урезом долины р. Уюк на 300 м и несколько более.

Выходы базальтов около пос. Малиновка имеют по отошению друг к другу несколько бо́льшую, до 100 м, разность высот, связанную, по-видимому, с тектоническими перемещениями базальтовых покровов по разломам после их излияния. В этом районе наблюдаются многочисленные разрывы северо-восточного, почти меридионального и других направлений.

Описываемые уюкские базальты образуют покровы от 2—3 до 8—12 м мощностью; поверхность их очень слабо наклонена к юго-востоку. Они загают с резким угловым несогласием на различных горизонтах сложно слоцированных пород систигхемской свиты ордовика, вблизи разрывов, сто стоящих на головах. Сами базальты залегают практически горизонталь-

В большей части обнажений базальтов наблюдается плитчатая, местами нкоплитчатая отдельность, особенно хорошо представленная в чинжаш-их выходах. В верхних частях малиновских покровов базальтов неясно ражена столбчатая и комковатая отдельность. Последняя отмечалась свое время А. М. Божинским в базальтах р. Джиды, а М. Л. Лурье — в зальтах Восточного Саяна (7). Однако, в противоположность описанным званными авторами комковатым базальтам, состоящим из ничем не свя-нных между собой и легко рассыпающихся комочков, малиновские ба-льты являются очень плотными массивными породами.

Макроскопически все базальты левобережья Уюка представляют совер-енно свежие, преимущественно плотные массивные породы, серого и тем--серого цветов. Местами на более или менее ровной поверхности базаль-вых покровов встречаются обломки бурых пористых и шлаковидных ба-льтов, являющихся, очевидно, остатками верхней корки покрова, уничто-енного в результате денудации.

Микроскопическое изучение базальтов показывает, что это очень од-образные породы. Они характеризуются одинаковым минералогическим ставом и относятся к группе оливиновых базальтов с ярко выраженной рфировой и порфировидной структурой. В зависимости от структурных обенностей основной массы среди них можно выделить две разновидности: полнокристаллические базальты, отвечающие макроскопически массив-ым афанитовым породам, 2) базальты, содержащие некоторое количество екла и соответствующие бурым пористым и шлаковидным разностям.

Полнокристаллические базальты представляют собой тонкораскри-аллизованные порфировидные породы с микродолеритовой, иногда пи-такситовой структурой основной ткани и массивным сложением. В отдель-ых разновидностях параллельно ориентированные лейсты плагиоклаза езко преобладают над зернами пироксена и рудного минерала, так что ожно говорить о трахитоидной структуре основной массы. Средний размер ерен колеблется от 0,04 до 0,08 мм, изредка достигает величины 0,2 мм. бычные размеры порфировых выделений 0,3—0,7 мм.

Минералогический состав их прост и определяется сочетанием оливина, оноклинного пироксена и плагиоклаза. В качестве акцессорных минера-ов встречаются магнетит, гематит и апатит. В незначительном количестве рисутствуют постмагматические образования — иддингсит и окислы елеза.

Порфировые выделения представлены оливином и пироксеном, которые ногда образуют гломеропорфировые скопления. Оливин наблюдается в иде хорошо окристаллизованных зерен с удлиненно-гексагональными таблитчатыми контурами. Некоторые зерна обнаруживают спайность по торому пинакоиду. Нередко встречаются крестообразные двойники. еличина угла оптических осей изменяется от +88 до — 85°, что соответ-твует незначительному содержанию фаялитовой молекулы, не превышающей 0%. Фенокристы оливина, как правило, в той или иной степени изменены. аще всего эти изменения выражаются в появлении каемки иддингсита, которой бывают приурочены выделения мелких октаэдрических зерен агнетита.

Изредка наблюдаются полные псевдоморфозы иддингсита по оливину. ак исключение встречаются разности с опацитовыми каймами и одновре-енным скоплением рудной пыли внутри зерен оливина; довольно обычное вление представляют корродированные фенокристы этого минерала.

Пироксен представлен рядом бедного известью энстатит-авгита (пижо-ит). В отличие от оливина он обладает меньшими размерами порфировых ыделений и свежестью зерен. Наиболее обычная форма зерен — таблички и удлиненные призмы. Наблюдается спайность по второму пинакоиду и третьей призме; с $N_g = 29—39°$, $2V = +20 \div +50°$. Встречаются двойники по [100].

Основная масса состоит из свежих идиоморфных микролитов плагиоклаза, представленного лабрадором № 35—40, мелких призматических кристалликов пироксена зеленоватого оттенка. Кроме того в значительных количествах присутствует магнетит, изредка гематит и тонкие иголочки апатита. Иногда порода обогащается рудным минералом, образующим вкрапленность в фенокристаллах оливина, а также кристаллики, скелетные формы, сидеронитовые скопления и распыленные зернышки в основной массе.

Базальты второй группы очень близки к вышеописанным и отличаются от них главным образом содержанием стекла, обусловившего интерсертальную и гиалопилитовую структуру основной массы. Стекло наблюдается в виде бурой и палево-желтой, местами частично раскристаллизованной массы с показателем преломления большим, чем у канадского бальзама. От общего объема породы стекло составляет 20—40%.

Незначительные изменения в минералогическом составе касаются только оливина, в котором содержание фаялитовой молекулы повышается до 40%, что соответствует гиалосидериту.

Для стекловатых базальтов характерна пузыристая текстура. Общее количество пустот в них не превышает 40%. Форма пустот обычно округлая, реже вытянутая. Как правило, они ничем не выполнены и распределены в породе неравномерно.

Ниже приводим данные по химическому составу двух разностей базальтов *:

Числовая характеристика по А. Н. Заварицкому

Окислы	Полнокристаллическая разность	Стекловатая разность
SiO_2	49,52	49,36
TiO_2	3,07	2,39
Al_2O_3	17,02	17,99
Fe_2O_3	5,37	9,08
FeO	4,85	1,51
MnO	0,16	0,15
MgO	5,80	4,78
CaO	7,04	7,72
Na_2O	3,36	2,38
K_2O	2,72	2,30
H_2O^+	0,44	0,70
H_2O^-	0,48	0,90
CO_2	0,13	0,22
C	0,03	0,05
Сумма	99,99	99,53

$a = 11{,}6$ $f' = 42{,}5$ $a = 9{,}1$ $f_{,} = 50$
$c = 5{,}8$ $m' = 44{,}4$ $c = 8{,}4$ $m' = 42$
$b = 22{,}6$ $c' = 12{,}8$ $b = 20{,}3$ $c' = 8$
$S = 60$ $n' = 66$ $S = 62{,}2$ $n' = 60$
$Q = —9$ $Q = —2{,}2$

Из рассмотрения данных анализов вытекает, что описанные базальты принадлежат к группе недосыщенных пород. Для них характерно повышенное содержание щелочей и пониженное — кальция. Кроме того, из тех же данных видно, что базальты Уюкской впадины по составу близки к некоторым разностям кайнозойских базальтов, описанных многими исследователями ([7], [10–14]) ранее из районов Восточной Тувы и Восточного Саяна, а также из Монголии, не говоря уже о базальтах бассейнов Хемчика и Улуг-хема, с которыми они просто тождественны ([5], [14]).

---

* Анализы выполнены в химической лаборатории Геологического института АН СССР под руководством Э. С. Залманзон.

Все это заставляет нас сделать вывод о том, что излияния описанных ба-
льтов, носивших по всей видимости, трещинный характер, происходили,
роятно, также в кайнозойское время и, по-видимому, являются совсем мо-
дыми. Об этом говорят и почти горизонтальное недислоцированное зале-
ние покровов, и юный облик самих пород, а также перекрытие базальтами
равненных пенепленизированных поверхностей пород ордовика, пред-
авляющих, очевидно, древние, высоко поднятые цокольные террасы.

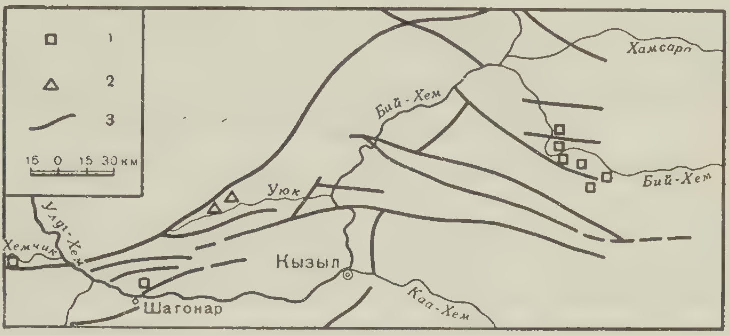


Рис. 1. Схема расположения выходов кайнозойских базальтов в зоне Саяно-Тувинского разлома. *1* — ранее известные выходы, *2* — вновь установленные базальты бассейна р. Уюк, *3* — главнейшие разломы

Обнаруженные нами в Уюкской впадине выходы базальтов интересны
з других отношениях. Во-первых, они связывают воедино коренные выходы
зальтов бассейна Бий-хема (на северо-востоке Тувы) с теми россыпями
зальтовых глыб и валунов, которые известны в бассейне Улуг-хема и Хем-
ка. Теперь совершенно несомненно, что ранее покровы базальтов были
спространены вдоль Саяно-Тувинского разлома на значительно больших
остранствах.

Во-вторых, уюкские базальты дают новые доказательства длительности
изни многих разломов, которые так характерны для структур не только
вы, но и других районов юга Сибири и Центральной Азии в целом.

Глубинный Саяно-Тувинский разлом, как это отмечалось в литературе
[4]), фиксируется уже в кембрие. В ордовике по нему произошло разграни-
ние на собственно Тувинскую и Западно-Саянскую складчатые зоны ([2]).

В девоне Саяно-Тувинская зона разломов разграничивает Усинскую впа-
ну от Тувинского прогиба с характерным для них накоплением эффузив-
-терригенных красноцветных пород. В более позднее время — в конце
леозоя и мезозое — мы о поведении этой зоны, по существу, ничего опре-
ленного сказать не можем, так как соответствующего возраста породы
есь отсутствуют. Однако приуроченность многих ртутных рудопроявлений
разломам Саяно-Тувинской зоны указывает на ее мобильность и в это время.

Наконец, в кайнозое дифференцированные движения по разломам здесь,
евидно, снова возобновились и привели к излияниям по трещинам описан-
х базальтов.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Зайцев, ДАН, **57**, № 9 (1947). [2] Н. С. Зайцев, Н. В. Покров-
ая, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1950). [3] В. А. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер.
л., № 1 (1948). [4] В. А. Кузнецов, ДАН, **64**, № 4 (1949). [5] З. А. Лебедева,
Монгол. комисс. АН СССР, № 26 (1938). [6] М. Л. Лурье, С. В. Обручев, Изв.
СССР, сер. геол., № 4 (1948). [7] М. Л. Лурье, Сборн. Вопросы геологии Азии, **1**, 1954.
3. А. Обручев, Сборн. академику В. И. Вернадскому, **2**, стр. 955, 1936. [9] В. А. Об-
чев, Сборн. академику М. А. Усову, **1**, 1945. [10] С. В. Обручев, Землеведение,
. сер., 3 (43), 1950. [11] С. В. Обручев, Изв. Всесоюзн. геогр. общ., **85**, в. 5 (1953).
С. В. Обручев, М. Л. Лурье, Тр. Лаб. вулканологии АН СССР, в. 8 (1954).
. М. Окнова, Тр. Монгольск. комиссии АН СССР, № 37 (1940). [14] Г. В. Пинус,
Н, **84**, № 2 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОЛОГИЯ

В. И. РАДУШЕВ и А. Г. КОБИЛЕВ

К ПОЗНАНИЮ ДИАГЕНЕЗА АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ОСАДКОВ АРИДНОЙ ЗОНЫ СЕДИМЕНТАЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 VII 1957)

В морских и озерных осадках диагенез идет почти всегда в условиях сохранения над осадками водной массы, что необязательно для большинства аллювиальных осадков: значительную часть времени года они пребывают в субаэральных условиях. Имеющиеся у нас материалы позволяют выявить некоторые интересные особенности диагенеза аллювиальных осадков в условиях аридной седиментации. Объектами исследований служили многочисленные разнофациальные пробы современного аллювия р. Дон и его притоков, отчасти были использованы наблюдения по р. Волге.

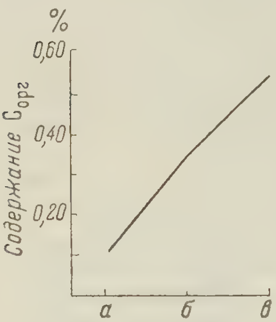


Рис. 1. Распределение $C_{орг}$ в разнофациальных осадках современного аллювия р. Дон. *а* — русловая фация, *б* — пойменная фация, *в* — старичная фация

В осадках русловой фации аллювия в раннем диагенезе широко развиты окислительные условия аутигенного минералообразования, обусловленные высокой окисляющей способностью наддонной воды (¹), свободной аэрацией песчаных осадков и низким содержанием органического углерода (рис. 1). При этом происходит генерация карбонатов кальция и гидроокислов железа. Появление карбонатов в осадках в виде тонких иголочек и пластиночек химического происхождения стоит в связи с пересыщением наддонной воды в теплое время года ионами $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' (²). Аутигенное ожелезнение (железистые пленки, корочки и налеты на кластогенных зернах) вызвано переходом в межень прирусловой отмели в субаэральные условия, когда под влиянием испарения кластогенные зерна осадков лишаются обволакивающей их водной пленки. Можно думать, что окислы железа отлагались при испарении водных растворов в коллоидальной форме. Этот процесс весьма близок к образованию защитных корок в пустынных областях, по берегам рек в областях с чередующимися сухими и дождливыми периодами в северных районах СССР и в глетчерной области Альп, отличающихся периодической сухостью (⁵).

Дальнейшие изменения в раннем диагенезе идут по линии перераспределения вещества русловых осадков. С этими процессами связано образование карбонатных ($CaCO_3$) оолитов и сферолитов, а также частичная цементация песков гидроокислами железа. Развитие небольшого количества концентрических оболочек в оолитах (не более двух-трех концентров) и очень мелкие их размеры (около 0,001 мм) свойственны начальным стадиям оолитизации. Наличие контактового типа цементации указывает не на сингенетичность этого процесса, а на более поздние стадии диагенеза. Карбонатные оолиты и сферолиты и цементация осадков обнаружены в осадках мелководья и отчасти в нижних частях надводных отмелей. Это показывает, что ерераспределение вещества протекает интенсивно в сильно обводненных садках.

Итак, на ранних стадиях диагенеза русловых осадков отчетливо выдеяются окислительный этап минералообразования и этап перераспределения инеральных новообразований. Эти стадии могут развиваться независимо руг от друга и параллельно. Будучи разобщены во времени, они могут провляться на одних и тех же частях пространства (надводные отмели). Череование этих этапов не зависит от сезонности.

В осадках пойменной фации характер диагенетических процессов сущетвенно изменяется. В противоположность русловым эти осадки в значиельной мере обогащены органическим углеродом (рис. 1), содержание котоого увеличивается от алевритов к глинам. акая среда, особенно во влажном состояии, способствует широкому развитию в адках органической жизни, и в первую ередь микроорганизмов. Микроорганизмы нимают от среды кислород, в результате его среда приобретает восстановительный арактер.

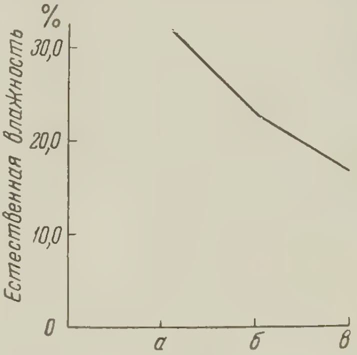


Рис. 2. Кривая влажности различных типов осадков современного аллювия р. Дон до глубины 1,5—3,5 м в межень 1951 г. *а* — глины, *б* — алевриты, *в* — пески

Окислительно-восстановительный потениал (*Eh*) существенно не изменяется таке в первое время после спада паводковых д, так как слабая проницаемость пелитоых осадков, обогащение их органическим ществом безусловно приводят и в этих ловиях к недостаточному снабжению их ислородом.

Закисная среда вызывает переход железа з окисного в закисное (пирит, троиллит, идротроиллит, мельниковит, вивианит). собенно велика роль сульфидного железа, указывающего, что на ранней адии диагенеза пойменных осадков в них совершаются процессы, сопроождающиеся выделением H_2S, осаждающего сернистые соединения железа.

Сероводород вырабатывается не только в процессе разложения органичеких веществ, но и при восстановлении сульфатов, присутствующих в илоых растворах рек аридной зоны по схеме:

$$CaSO_4 + C + H_2O = CaCO_3 + H_2S + CO_2.$$

Процесс перевода окисного железа в закисное, по-видимому, совершается ень быстро по следующему ряду превращений: гидроокислы Fe → гидтроиллит → мельниковит → пирит.

Это доказывается тем, что в лежалых пробах осадков гидротроиллит и ельниковит не обнаруживаются.

Подобный ряд превращений в свое время описан был в современных осадах Черного моря (³).

Источником железа для образования сульфидов явились различные дрогетиты, поступающие в основном совместно с нормальным обломочным атериалом. Сернистое железо вначале выделялось в виде мелких коллоиальных сгустков, о чем свидетельствует нахождение шарообразных форм ирита, затем быстро переходило в кристаллическое состояние.

Аналогичный процесс наблюдается в осадках Черного и Аральского моей, в оз. Балхаш и других бассейнах (³).

Поскольку пойменные осадки пребывают под водой лишь в паводок, наодясь в субаэральных условиях бо́льшую часть времени года, а скорости акопления осадков на пойме, особенно в удаленных от русла частях ее, равнительно незначительны, осадки эти подвергаются воздействию почвобразующих процессов и выветриванию. Этим объясняется появление в осадках призмовидной и комковатой отдельностей, вертикальных макропор, являющихся отпечатками корней пойменной растительности, и др.

Почвообразующие процессы и выветривание способствуют частичному переводу закисных форм железа в окисные (червеобразные конкреции гидрогетита по растительным остаткам, кольцевые гидрогетитовые слои вокруг каналов макропор, гидрогетитовые фигурные трубчатые конкреции), в генерации карбонатов (фигурные трубчатые конкреции) гипса, галита, Na_2CO_3, $MgCl_2$, KCl, $CaCl_2$ и сернокислых солей Na и Mg.

Перераспределение вещества здесь идет более интенсивно, чем в русловой фации. Это стоит в связи с тем, что пески, слагающие в основном русловые осадки, обладают меньшей величиной естественной влажности, чем алевриты и глины, преобладающие в пойменном комплексе осадков (рис. 2). Возможно, что в ранние стадии диагенеза образовалась также часть глинистых минералов за счет сорбции некоторых катионов из иловых растворов (монтмориллонит, иллит), состав которых мог существенно измениться при разложении органических веществ и особенно в результате выделения углекислоты. Образование чередующихся замкнутых гидрогетитовых колец связано с ритмическими диффузионными явлениями в порах и сверхкапиллярных отверстиях глинистых осадков (^{5}). По-видимому, здесь наблюдается явление центробежной диффузии, на что указывает расположение гидрогетитовых колец вокруг каналов пор осадков и возрастание расстояния между кольцеобразными слоями от центра к периферии. Кольца возникали, вероятнее всего, в межень, когда повышенное испарение способствовало увеличению концентрации раствора гидроокиси железа в водах каналов пор, фильтрующихся сверху вниз после спада паводковых вод, и в водах, поднимающихся вверх по сверхкапиллярным отверстиям осадков.

Полые трубчатые железо-марганцевые конкреции, похожие на наши, описаны Оле (^{6}). По его представлениям, выделявшийся корнями кислород окислял закисное железо и марганец. При последующем гидролизе образовавшихся окисных соединений шло их ритмическое отложение в окружающей корни глине. Вполне возможно, что в нашем случае имел место такой же процесс. Основной предпосылкой для образования фигурных трубчатых карбонатных конкреций является влияние органической массы на ход перераспределения вещества. В меженный период, когда в иловой воде особенно интенсивно идет выделение CO_2 за счет разрушения органического вещества, в растворе наблюдается накопление бикарбонатов Ca.

В условиях повышенного испарения в теплых водах каналов пор растворимость бикарбоната Ca понижается, и он выпадает в осадок в виде монокарбоната Ca, заполняя каналы пор постепенно от периферии к центру.

Почвообразующие процессы и процессы выветривания во многих отношениях осложняют обычное течение диагенеза. В субаэральных условиях диагенез осадков под их влиянием нередко полностью задавливается. Этим объясняется окисный характер осадков многих высоких террас рр. Дона, Волги и др., некоторых почв и корок выветривания.

Таким образом, для подавляющего большинства пойменных осадков (исключая диагенез осадков прирусловых валов, приближающийся по своему характеру к диагенезу осадков надводных частей отмелей) на ранней стадии диагенеза можно различать восстановительный этап минералообразования и этап перераспределения минеральных новообразований. Чередование этих этапов зависит от сезонных разливов водных масс по пойме. Смена их во времени и пространстве может носить весьма разнообразный характер.

Не менее своеобразным является диагенез старичных осадков. Поскольку старицы возникают из оставленных рекою участков русла, вначале здесь условия среды аналогичны русловой обстановке с господством окислительных условий. Поэтому в комплексе диагенетических минералов встречаются те же карбонаты и гидрогетиты. В дальнейшем по мере ослабления связи с основным руслом и ослаблением скоростей течений слабо вентилируемые

инистые осадки становятся господствующими членами разрезов. Обильное
держание органического вещества в осадках (рис. 1), связанное с разви-
ем планктона в водах старицы во время летнего их застоя, приводит к
тановлению в осадках прочной восстановительной среды, которая сохра-
ется до окончательного заполнения старицы осадками. При этом
ачале возникает болото, нередко с накоплением торфянистых остатков,
зже оно сменяется лугом. В списке диагенетических минеральных
вообразований фиксируются закисные соединения, среди которых имеют-
пирит, гидротроиллит, мельниковит. С этим обстоятельством связано
стое появление в осадках слабого, но явственного запаха H_2S. Среди ау-
генных форм железа, так же как в осадках пойменной фации, в значи-
льных количествах присутствует дисульфид. В тех случаях, когда старица
огла пройти весь путь своего развития вплоть до полного заполнения
арицы осадками, получают развитие процессы почвообразования и вывет-
вания. Особенно интенсивно они проявляются во внутренних частях пойм,
е принос взвешенных наносов полыми водами невелик. Старичные осадки
иобретают уже знакомую нам отдельность, макропористость и т. п. Это
особствует проникновению в осадок полых вод, токов воздуха, что приво-
т к частичному переводу закисных форм минералов в окисные (гидроге-
ты), образованию сульфатов (гипс), появлению гидрогетитовых псевдо-
рфоз, трубчатых стяжений $CaCO_3$ и гидрогетита.

Однако в количественном отношении эти процессы не получают широкого
звития, так как поверх старичного аллювия обычно ложатся осадки поймен-
го комплекса. Перегруппировка вещества в глинистых осадках стариц
оисходит много раньше, еще до развития процессов почвообразования.
о подтверждается нахождением среди глинистых осадков стариц железисто-
инистых оолитов, несомненно образовавшихся in situ в массе осадка.
казанием на наличие такого процесса является отсутствие среди оолитов
изнаков сортировки. В составе оолитов ведущая роль принадлежит кол-
идальной феррогели, с которой ассоциируют монтмориллонит и иллит.

Таким образом, в диагенезе старичных осадков следует последовательно
делять окислительный и восстановительный этапы минералообразования
этап перераспределения минеральных новообразований.

Выявленные особенности диагенеза современных аллювиальных осадков
идной зоны седиментации подтверждают мнение Н. М. Страхова о том,
о диагенез разных типов осадочного процесса имеет свои отличия (4).
В процессах диагенеза в русловых, пойменных и старичных отложениях
Дон происходят сложные процессы хемогенного осаждения и преобразо-
ния вещества осадков.

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
10 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Еременко, Гидрохим. матер., 15 (1948). [2] Н. М. Страхов, Сов. геол.,
18 (1947). [3] Н. М. Страхов, Н. Г. Бродская и др., Образование осадков в со-
ременных водоемах, 1954. [4] Н. М. Страхов, Вопр. минералог. осадочн. образов.,
3 и 4, Львов, 1956. [5] Ф. В. Чухров. Коллоиды в земной коре, 1955. [6] W. Ohle,
ol. Rundschau, 25, № 4 (1934).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР **А. В. СИДОРЕНКО** и **О. И. ЛУНЕВА**

О СЛОИСТЫХ ТЕКСТУРАХ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ТОЛЩАХ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

В докембрии Кольского полуострова осадочно-метаморфические породы занимают ведущее место. В свите Имандра — Варзуга они составляют от 52 до 65% видимой мощности свиты, в свите Печенги — до 72% (подсчеты Г. И. Горбунова), в сланцах свиты Кейв — от 60 до 75% (подсчеты И. В. Белькова). Несмотря на широкое развитие парапород, литологическое изучение их только начинается.

К сожалению дометаморфический осадочный этап развития парапород почти не изучен. В то же время, устанавливая последовательность напластований и в метаморфических толщах, прослеживая распространение отдельных горизонтов, особенно тех, которые могут быть маркирующими, изучая первично-осадочные структуры и текстуры и выясняя первичный состав осадочных пород, их сочетания (парагенезис), можно не только подойти к расчленению метаморфических свит, но и восстанавливать фациальную и палеогеографическую обстановку осадочного этапа в развитии метаморфических свит. Особенно благодарный материал для подобного изучения дают обломочные породы: песчаники (кварциты), гравелиты, конгломераты, избранные нами в качестве первых объектов литологического исследования метаморфических образований.

Уже первое изучение осадочно-метаморфических пород Кольского полуострова показало, что повсеместно, где развиты парапороды, сохраняется слоистость, обусловленная различным составом исходных пород. Особенно хорошо слоистость метаморфических толщ проявляется при изучении аэрофотоснимков. Слоистый характер метаморфических толщ позволяет картировать их почти теми же приемами геологической съемки, которые применяются в областях развития нормальных осадочных пород. Пример подобного картирования свиты Кейв дали И. В. Бельков И. Д. Батиева и Д. Д. Мирская.

В метаморфических образованиях часто сохраняются текстуры первичных осадочных пород. В кварцитах свиты Имандра — Варзуга на Мончеполуострове находились волноприбойные знаки, косая слоистость, устанавливалась ритмичность в осадконакоплении (А. С. Сидоренко, А. К. Симон) в метаморфизованных граувакках свиты Печенга Г. И. Горбуновым фиксировались волноприбойные знаки, свидетельствующие о небольших глубинах осадконакопления. Нами здесь отмечались следы размывов и несогласного залегания; отмечалась тонкая слоистость и сутурные линии в известняках Прихибинского района. Неоднократно отмечалась хорошая сохранность первичных структур в конгломератах из различных метаморфических свит Кольского полуострова.

В связи с тем, что детальные исследования осадочных текстур в метаморфических толщах встречаются редко, нами описываются первичные текстуры в кварцитах свиты Имандра — Варзуга в районе оз. Пурнач*.

---

* Кварциты с косой слоистостью и угловыми несогласиями в напластовании обнаружены А. К. Симоном в 1954 г.

Кварциты образуют косослоистую толщу с редкими тонкими, мощностью —5 см, пропластками глинистых алевролитов. Кварциты мономинеральные, еимущественно мелкозернистые (0,25—0,10 мм) и среднезернистые (0,5— 25 мм), часто разнозернистые слоистые. Сложены они окатанными, реже луокатанными кварцевыми обломками, составляющими 95—97% всей ломочной части породы. Незначительная часть обломочного материала ,5—4,0%) представлена относительно крупными (0,4—0,5 мм) обломками лкозернистых песчаников. Изредка (1—1,5%) наблюдаются обломки левых шпатов. Структура кварцитов мозаичная, местами лапчатая. В ряде оев с различным составом цемента наблюдаются реликты обломочной руктуры, позволяющие судить о фор- е обломков, их размерах, подсчитать анулометрический состав породы.

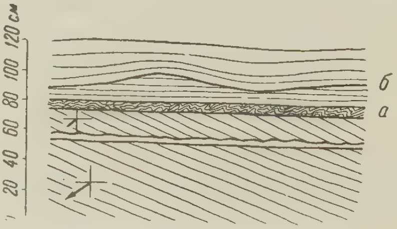


Рис. 1. Косая слоистость дельтового типа. *а* — пласт со следами подводного сползания осадка; *б* — эрозионное несогласие в залегании пластов

Цемент кремнистый, кремнисто- олевошпатовый, полевошпатовый, с оимесью глинистого материала, реже щественно глинистый, еще реже желе- стый. Структура цемента типа запол- ения пор, контактово-поровый и пле- очный (очень редко).

Сланцеватость кварцитов наиболее ко выражена в слоях, содержащих льшое количество хлорита и слюди- ых минералов, т. е. первоначально гатых глинистыми материалом. Реже она выражается ориентированным сположением кварцевых обломков, особенно в алевролитах. В большинстве учаев сланцеватость не совпадает с тонкой слоистостью и составляет с ю угол около 15—20°, местами до 70°, в зависимости от угла наклона иентировки первичной косой слоистости.

Песчаники и алевролиты, несмотря на значительный региональный ме- морфизм, превративший их в кварциты, хорошо сохранили первичные тек- урные особенности: тонкую параллельную слоистость, косую слоистость, ловые несогласия между слоями, волноприбойные знаки и изредка микро- илолитовые поверхности. Тонкая параллельная слоистость кварцитов ывает или сплошной (наиболее часто), или же прерывистой. Мощность тон- их слоев от долей миллиметра до 5—10 мм. Тонкая слоистость обусловле- : 1) разницей в минералогическом составе слоев, выражающейся в чере- вании слоев кварцевого песчаника и тончайших примазок глинистого ве- ества (хлорит, слюдистые минералы), и подчеркивается различной окрас- й слойков кварцевого песчаника (светлые, серые) и глинистых слойков еленоватые, черные); 2) различным минералогическим составом цемента счаников в каждом слое; слои с глинистым цементом (мелкозернистый юдисто-хлоритовый агрегат) выделяются наиболее темной окраской по авнению со слоями с кварцевым и полевошпатовым цементом; 3) различ- ым гранулометрическим составом отдельных слойков, чередованием слойков лкозернистого и среднезернистого песчаника. К тому же мелкозернистый счаник содержит больше глинистых примесей (хлорита) в цементе.

Косая слоистость характерна для всей пачки описанных кварцитов. Вы- ляются следующие типы слоистости.

1. Отдельные серии косых слоев мощностью 0,2—0,6 м, либо заключены жду параллельными слоистыми сериями, либо следуют одна за другой, деляясь друг от друга кратковременными перерывами, фиксированными лнистыми поверхностями, часто несущими волноприбойные знаки (рис. 1). сые слои прямолинейны и параллельны друг другу в каждой косой се- и. В верхней части серии слои резко срезаются вышележащей косой или ризонтальной серией, а в нижней части более полого прилегают к основа- ю серии. Косые слои обычно имеют юго-западное, редко юго-восточное учетом тектонического угла наклона слоев) падение. Угол падения соста-

вляет 9—15°, в некоторых сериях 24—27° и даже до 30°. Этот тип может быть отнесен к дельтовому.

2. Отдельные серии, 0,2—0,8—1,0 м мощностью, сложены расходящимся (веерообразным) пучком тонких слоев, уже не параллельных друг другу на всем своем протяжении и меняющихся по мощности от подошвы серии к кровле (рис. 2). В верхней части каждой косой серии тонкие слои под значительным углом срезаются вышележащей серией. По направлению к подошве серии косые слои постепенно выполаживаются и становятся почти параллельными нижней границе косой серии. Границы раздела косых серий обычно располагаются под некоторым углом друг к другу. Преобладающие направления наклона косых слоев южное, юго-восточное и юго-западное, очень редко северо-западное. Преобладающие углы падения 14—18°, иногда до 24—27°. Это прибрежный тип косой слоистости.

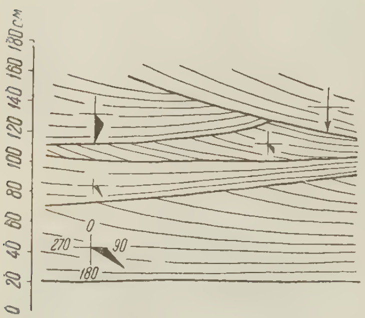


Рис. 2. Косая слоистость прибрежного типа

Характерно наличие волноприбойных знаков на границах раздела косых или косых и горизонтальных серий. Это обычно симметричные, редко асимметричные образования с длиной волны $l = 25—35$ мм и амплитудой $h = 3—4$, иногда 6—7 мм. В одном случае наблюдались асимметричные знаки ряби с длиной волны $l = 50—55$ мм и амплитудой $h = 7$ мм. В плане волноприбойные знаки представляют собой почти прямолинейные, слабо извилистые пологие хребтики. В разрезе они показывают тончайшую косую слоистость.

В отдельных как горизонтальных, так и косых сериях встречены признаки подводного сползания осадка (рис. 3). Подстилаются и покрываются такие серии смятых при оползании осадков недислоцированными горизонтально слоистыми или косослоистыми сериями.

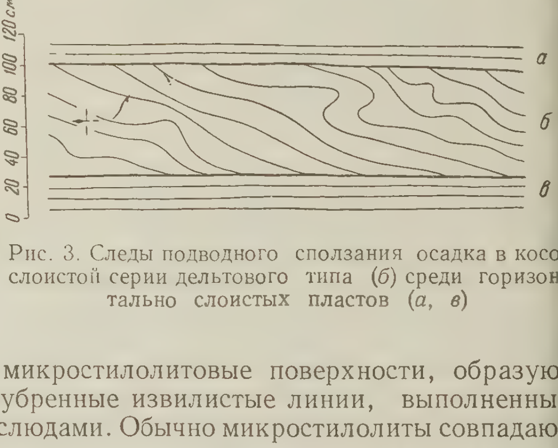


Рис. 3. Следы подводного сползания осадка в косослоистой серии дельтового типа (*б*) среди горизонтально слоистых пластов (*а*, *в*)

Интересно отметить также микростилолитовые поверхности, образующие в разрезе тонкие мелкозазубренные извилистые линии, выполненные хлоритом, рудным минералом и слюдами. Обычно микростилолиты совпадают с тонкой слоистостью, в то же время четко от нее отделяясь и иногда пересекая ее.

Изучение текстурных особенностей кварцитов показывает, что накопление осадков, давших кварциты, происходило в прибрежной части водоема в области приустьевых частей рек и придонных течений. Принос обломочного материала шел с севера и северо-востока, где, вероятно, недалеко находилась суша. Кратковременное обмеление бассейна приводило к перерывам в осадконакоплении и некоторым размывам ранее отложившихся осадков.

Приведенные примеры показывают возможность более широкого применения литологических методов исследования при изучении метаморфических пород.

Кольский филиал им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
3 V 1957

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Е. А. СЛАТВИНСКАЯ

ТИПЫ РАЗРЕЗОВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАРБОНА ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 VIII 1957)

Угленосные отложения каменноугольного возраста, как известно, довольно широко распространены на территории Центрального Казахстана, однако специальных исследований по изучению их литологического состава, характера фаций и условий образования долгое время никем не проводилось. В итоге многолетних исследований, проводившихся Лабораторией геологии угля АН СССР ($^{1-7}$) первоначально в Карагандинском бассейне, а затем более чем на 20 других месторождениях Центрального Казахстана и Северного Прибалхашья, было доказано широкое распространение двух групп фаций: параллических и наземно-континентальных. К первой из них относятся угленосные отложения, связанные с морскими условиями образования и соответствующие ашлярикскому типу осадко- и угленакопления. Ко второй группе относятся фации, связанные с внутриматериковыми озерами, пойменно-русловыми и дельтовыми условиями образования, соответствующие карагандинско-долинскому типу осадко- и угленакопления. Эти две группы фаций хорошо выдерживаются в разрезах почти всех угленосных толщ Центрального Казахстана.

Ашлярикский тип осадко- и угленокопления в типовом разрезе Карагандинского бассейна охватывает нижние горизонты угленосной толщи — ашлярикская свита и нижняя часть карагандинской, известная у Петренко под названием надашлярикской свиты, вплоть до угольного пласта $К_5^3$ (слоистого), — представленные отложениями, образовавшимися в прибрежной, мелководной части морского бассейна.

Группа прибрежноморских фаций, изучавшихся нами в течение ряда лет в Караганде, включает обломочные породы от аргиллитов алевритовых до мелкозернистых песчаников, содержащих обильную морскую фауну: брахиопод, пелеципод, гастропод, криноидей, остракод и пр. Для этих пород характерно развитие мелкосерийной косоволнистой, косой однонаправленной и горизонтальной слоистости, в большинстве случаев нарушенной и затушеванной ходами илоядных животных либо явлениями подводных оползаний и взмучиваний, что приводит к возникновению так называемых пятнистых текстур.

Среди прибрежноморских отложений можно выделить более частные разновидности, соответствующие фациям: прибрежных болот и застойных водоемов, песчаных отмелей, прибрежного мелководья подводных частей русел, баров и лагун. Перечисленные фации закономерно, ритмически повторяются в разрезе, образуя ряд ритмов различной мощности и состава. В прямой зависимости от фациального состава отложений находится и характер заключенных в этой части разреза угольных пластов, отличающихся сложным строением, частой сменой прослоев угля и углистых пород, повышенной зольностью и преобладанием полублестящих и полуматовых тонкополосчатых и комплексополосчатых разновидностей углей. Указанные особенности позволили в свое время А. А. Любер (3) выделить углепроявления этой части разреза в особый, так называемый ашлярикский тип углеобразования.

За пределами Карагандинского бассейна угленосные отложения карбонового возраста изучались нами в ряде бассейнов и месторождений Центрального Казахстана, к числу которых относятся: Экибастузское, Самарское, Куучекинское, Завьяловское, Борлинское, Кулан-Утмесское, Аякмалайсорское месторождения и Акмолинский и Майкюбеньский бассейн (Кайдаульская мульда) и др.

Несмотря на сохранение общей тенденции в развитии этих бассейнов и месторождений, выражающееся в смене прибрежноморского режима континентальными условиями, в каждом из них можно обнаружить свои специфические особенности, выражающиеся в изменениях мощностей разреза, фациального состава отложений, характера и степени угленасыщенности.

Среди них, кроме Карагандинского, можно выделить по крайней мере три типа разрезов: Кипчакский, Завьяловский и Экибастузский, характеризующие постепенное уменьшение морских фаций с запада на восток. Первый из них соответствует наиболее морским условиям образования осадков. Для разреза ашлярикской свиты Кипчакского месторождения характерно переслаивание мощных пачек известняков с серо-зелеными песчаниками, содержащими многочисленную фауну брахиопод, пелеципод, кораллов, криноидей и пр.

При сохранении мощности, близкой Карагандинскому бассейну, признаков углепроявлений в свите не наблюдается. Для Завьяловского типа ашлярикской свиты, отличающегося значительно меньшим влиянием морского режима, характерны постепенные переходы с отложениями смежных свит, с сохранением одинаковой мощности свит с Карагандой.

Для разреза типичным является однообразный литологический состав, выражающийся в монотонном чередовании песчаников, алевролитов переслаивания, аргиллитов и известняково-песчанистых фосфоритов. Отложения, слагающие свиту, независимо от их структуры, отличаются четкой горизонтальной слоистостью, в то время как косая однонаправленная и косая перекрещивающаяся слоистости встречаются более редко и наблюдаются среди некоторых разновидностей песчаников. В отличие от разреза Карагандинского бассейна здесь полностью отсутствуют нарушения первоначально слоистых текстур явлениями подводного оползания осадков, деятельностью илоядных животных и внезапными волнениями на мелководье. Фауна по составу близка ашлярикской свите Карагандинского бассейна. Она распределена по всему разрезу равномерно, но основные ее скопления приурочены к горизонтам известково-песчанистых фосфоритов и песчаников. Характерной особенностью разреза является его пониженная угленасыщенность; поскольку в разрезе свиты установлен только один пласт зольного, плохо поддающегося обогащению угля, с мощностью от 0,7 до 1,6 м. В нижней части разреза, кроме того, были обнаружены три прослоя углистого аргиллита. Другой отличительной особенностью этого разреза является широкое развитие фосфатопроявлений, приуроченных к тонким прослоям песчанистых известняков с брекчиевидной структурой, переполненных ракушей.

Иной характер ашлярикская свита имеет на Экибастузском, Аякмалайсорском, Борлинском месторождениях, а также в Кайдаульской мульде, где она отличается пониженной мощностью порядка 200—250 м.

Литологически свита представлена ритмическим чередованием песчаников и органогенно-детритусовых аргиллитов, при сравнительно незначительной роли в нижней части прослоев криноидных известняков, а в верхней — углистых аргиллитов и углей. Граница с подстилающими отложениями является условной, в то время как с вышележащей карагандинской свитой она четкая, проводится по внезапному исчезновению морской фауны и развитию континентальных, алювиально-болотных фаций.

Фаунистические комплексы, сопровождающие здесь ашлярикскую свиту, отличаются более разнообразным видовым составом. Типично морская фау-

в разрезе распределена сравнительно равномерно и образует в большин-
зе случаев скопления хорошо сохранившихся раковин, подчеркивающих
ризонтальную и линзовидную слоистости.

В числе наиболее характерных особенностей Экибастузского разреза,
едует указать на появление органогенно-детритусовых аргиллитов и кри-
идных известняков. К первым из них относятся серые и зеленовато-серые
гиллиты, переполненные ориентированно расположенными скелетными об-
зованиями мшанок, криноидей, в меньшей степени брахиопод. Участки,
реполненные раковинным детритом, достигают мощности 3—5 см. В про-
жутках между ними в массе алевролита и аргиллита наблюдаются одиноч-
е беспорядочно расположенные обломки или целые створки брахиопод.
трографическое изучение органогенно-детритусовых аргиллитов и криноид-
-мшанковых известняков показало, что эти породы по своему составу
условиям образования очень близки между собой и отличаются в обоих
учаях количественными соотношениями терригенной примеси и раковин-
го детрита.

Из приведенной выше краткой характеристики ашлярикского типа осад-
накопления угленосной толщи карбона Центрального Казахстана следует,
о при общем сохранении прибрежноморского облика отложений в отдель-
х бассейнах и месторождениях Центрального Казахстана отмечается из-
нение мощностей разрезов, степени их угленасыщенности и появления
да специфических фациальных разновидностей внутри единого ряда па-
лического осадконакопления. По мнению А. А. Петренко на распределе-
и фаций и углепроявлений ашлярикского типа осадконакопления сказал-
островной характер морского мелководья, развитого в условиях неоди-
ковой тектонической подвижности различных районов Центрального Ка-
хстана, предопределявших в каждом отдельном случае и специфический
жим осадконакопления.

Карагандинско-долинский тип осадко- и угленакопления, пришедший
а границе намюра и среднего карбона) на смену ашлярикскому типу, от-
чается значительно большим непостоянством фациального состава и ха-
ктера углепроявлений.

Для наземно-континентальных отложений характерно появление сред-
- и крупнозернистых песчаников, отличающихся заметно худшей сорти-
вкой обломочного материала и полным отсутствием морской фауны. По-
ды более тонкозернистого состава характеризуются развитием разнообраз-
х типов косой слоистости, обилием растительных остатков и отсутствием
рушенных пятнистых текстур. Среди континентальных отложений встре-
ются редкие остатки пресноводной фауны, которые, как правило, приуро-
ны к прослоям тонкозернистых аргиллитов озерного происхождения и
едставлены пелециподами, остракодами и филлоподами. Среди континен-
льных отложений выделяются фации: речных русел, поймы, озер, болот,
льт, сухих равнин и конусов выноса.

Угольные пласты континентальной части разреза отличаются более вы-
ким качеством, пригодны для коксования и характеризуются в большин-
зе случаев пониженной зольностью. По сравнению с угольными пластами
лярикского типа угленакопления они имеют более простое строение, со-
ржат меньше прослоев пустых пород при соответственном увеличении мощ-
сти угольных пачек на 0,8 м и больше. Угли представлены, главным обра-
м, полублестящим комплексно-полосчатым фюзено-ксиленовым дюреном
витреном и клареном.

А. А. Любер (³) для этой части разреза выделяет карагандинский и долин-
ий типы углеобразования. Непостоянство фациального состава и харак-
ра углепроявлений хорошо выясняется при сопоставлении карагандин-
ой и вышележащих верхних угленосных свит (надкарагандинской, долин-
ой, тентекской и шаханской) Карагандинского бассейна с разрезами Са-
рского, Кулан-Утмесского, Экибастузского месторождений и Акмолин-
ого бассейна. В строении верхней части угленосной толщи Самарского и

Экибастузского месторождений, так же как и в Карагандинском бассейн принимают участие отложения, соответствующие аллювиальным, озерны и болотным фациям с малозольными коксующимися углями. В чередовани этих фаций наблюдается четкая ритмическая последовательность.

Иной характер имеет эта часть разреза на Кулан-Утмесском, Кипча ском, Завьяловском месторождениях, в Тениз-Коржункульском и Акмо линском бассейнах, где вместо отложений аллювиально-озерно-болотно комплекса широко развиты безугольные, лишенные растительных остатко сероцветные и пестроцветные песчано-алевролитовые осадки, содержащи прослои пепловых туфов кислого и основного состава.

По своим признакам эти сероцветные и пестроцветные породы соотве ствуют фациям «сухих равнин», выделенных В. В. Копериной (2) для вер них свит Карагандинского бассейна и образовавшихся, вероятно, в небол ших озерах и реках, расположенных в полупустынных областях.

Следует сказать, что на характере этого типа осадко- и угленакоплени помимо дифференциации ландшафтов и наступления более засушливых кл матических условий, определивших первое появление в разрезе ряда мест рождений сероцветных и красноцветных образований, в значительной ст пени сказалось присутствие вулканогенных фаций. Появление последни связано с активизацией взрывной деятельности наземных газово-пепловы вулканов.

Массовый привнос пеплового материала в область развития торфяны болот и озер отрицательно сказался на развитии торфяников, что в отдел ных случаях и приводило к полному затуханию процессов торфонакоплени как это имеет место в Кулан-Утмесском, Кипчакском, Завьяловском мест рождениях и Акмолинском бассейне.

Лаборатория геологии угля
Академии наук СССР

Поступило
23 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. А. Ишина, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 3 (1955). [2] В. В. Коперин Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 4 (1956). [3] А. А. Любер, Изв. АН КазССР, сер. геол в. 16 (1953). [4] А. А. Петренко, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). [5] А. А. Пе ренко, М. И. Ритенберг, Сборн. пам. акад. П. И. Степанова, Изд. АН СССР, 195 [6] Н. В. Ренгартен, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). [7] Е. А. Слатви ская, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОЛОГИЯ

И. Н. СРЕБРОДОЛЬСКАЯ

О РАСЧЛЕНЕНИИ МОНГУГАЙСКОЙ СВИТЫ ЮЖНОГО ПРИМОРЬЯ ПО ПАЛЕОБОТАНИЧЕСКИМ ДАННЫМ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 10 VIII 1957)

Монгугайские отложения были выделены в мезозое Южного Приморья в 1923 г. А. Н. Криштофовичем (¹).

Изучая растительные остатки из угленосной толщи, А. Н. Криштофович установил в ней наличие двух разновозрастных горизонтов, каждому из которых соответствовал определенный комплекс растений. Более древнему из этих двух горизонтов он дал название «монгугайского яруса» (по имени Монгугайского рудника, откуда была собрана наиболее богатая флора) и отнес его к лейасу; вышележащий горизонт был назван «никанским» и условно отнесен к доггеру (теперь — нижний мел). В этой же работе помещен первый список растений из монгугайского яруса, содержащий 25 видов.

В 1932 г. А. Н. Криштофович и В. Д. Принада (²) увеличили список монгугайских растений до 38 видов. В дальнейшем в результате работ В. Д. Принады число изученных видов монгугайской флоры заметно увеличилось, но, к сожалению, эти данные нигде не были опубликованы, и обработка собранных В. Д. Принадой обширных материалов осталась незавершенной в связи с его преждевременной смертью.

Представления о возрасте монгугайских отложений до конца сороковых годов нашего столетия все еще менялись (юра до среднего триаса включительно), хотя уже в 1925 г. стало известно о находке по р. Амба-Бире Monotis ochotica (Keys.) (³) выше слоев с растительными остатками монгугайского яруса. Но стратиграфическое положение последнего представлялось неясным, и предполагалось, что верхняя часть монгугайского яруса залегает выше слоев с Monotis ochotica.

К концу сороковых годов большинство геологов и палеонтологов (В. В. Медведев, И. В. Бурий, Л. Д. Кипарисова, В. Д. Принада) пришли к заключению, что монгугайскую свиту (термин «ярус» к тому времени уже устарел) следует относить к верхнему триасу, так как вся она расположена под морскими отложениями с Monotis ochotica норийского возраста.

В 1951—1952 гг. И. В. Бурий разработал стратиграфическую схему триаса, которая в дальнейшем была уточнена в результате совместных работ И. В. Бурия и Л. Д. Кипарисовой. Уже в последние годы выяснилось, что монгугайская свита разделяется на две части морскими отложениями с Monotis scutiformis var. typica Kipar. верхнекарнийского возраста. Таким образом, принимая во внимание новейшие стратиграфические данные (⁴), возраст монгугайских отложений в целом следует считать карнийско-норийским (или кейперским) и относить соответственно нижнюю монгугайскую свиту к карнийскому, а верхнюю монгугайскую свиту — к норийскому ярусу.

В свете этих новых данных изучение монгугайской флоры приобрело особый интерес, поскольку не исключена возможность, что обе свиты могут различаться на основании содержащихся в них разных комплексов растений. Этот вопрос интересен еще и потому, что по данным некоторых авторов монгугайские свиты неодинаковы по мощности и угленосности, хотя литологически сходны.

В 1954—1955 гг. нами проводились стратиграфические исследования в районе развития монгугайских отложений. Чтобы выяснить возможность их расчленения по флоре, необходимо было произвести специальные, тщательные и, по возможности, послойные сборы растительных остатков. В результате была собрана большая коллекция (около 80 видов), причем впервые были произведены сборы в районе ст. Лянчихэ, частично в районе р. Песчанки, на Синегорском угольном месторождении, у ст. Веневитиново.

Сравнительное изучение растительных комплексов нижней и верхней монгугайских свит показало, что эти комплексы имеют различия. В результате изучения оказалось возможным подтвердить возраст отложений в отдельных пунктах Южного Приморья: в районах р. Песчанки и ст. Лянчихэ — нижнекарнийский, в районе р. Амба-Биры – нижненорийский, а также установить возраст для районов: окрестностей с. Барабаш, Синегорского угольного месторождения и ст. Веневитиново — нижнекарнийский, с. Раздольного — нижненорийский.

Нижняя монгугайская свита
(карнийский ярус)

Нижняя монгугайская свита несогласно и с размывом залегает на морских отложениях с Daonella ладинского возраста и перекрывается морскими же верхнекарнийскими отложениями с Monotis scutiformis var. typica. Свита представлена преимущественно песчаниками с подчиненными им аргиллитами, алевролитами, мелкогалечными конгломератами и углями. Разрез нижней монгугайской свиты мало изучен в связи с очень плохой обнаженностью и сложностью тектоники. Естественные выходы пород на площади развития свиты почти отсутствуют.

Схематический стратиграфический разрез нижней монгугайской свиты, по И. В. Бурию (1951), представляется в следующем виде: в основании свиты лежит горизонт базальных конгломератов; над ним залегает угленосная толща, в которой для районов рр. Песчанки и Лянчихэ выделено три горизонта: нижний угленосный, безугольный и верхний угленосный. Над последним расположен горизонт плитняковых песчаников. По последним данным И. В. Бурия и Л. Д. Кипарисовой (1956), общая мощность свиты 500—600 м.

Растительные остатки из этой свиты собраны в районах р. Песчанки, ст. Лянчихэ и Синегорского угольного месторождения, главным образом, в отвалах старых шахт, шурфов и канав.

Как показало изучение, для нижнемонгугайского комплекса характерно присутствие узколистных форм рода Taeniopteris в сочетании с остатками Neocalamites Carrerei (Zeill.) Halle, а также обилие остатков папоротников рода Cladophlebis. Общее число определенных нами из этой свиты видов достигает 47. Из них наиболее характерны для нижнемонгугайского комплекса следующие: Cladophlebis vaccensis Ward, Cladophlebis sp. cf. C. bitchuensis Oishi, Taeniopteris lanceolata Oishi var. minor var. nov., Taeniopteris minima sp. nov., Yacutiella mongugaica sp. nov. и др.

Часто встречаются также Neocalamites Carrerei (Zeill.) Halle, Cladophlebis denticulata (Brongn.) Font., C. nebbensis (L. et H.) Brongn., Taeniopteris stenophylla Krysht., T. spathulata Mc Clell., Podozamites lanceolatus L. et H., P. distans (Presl.), Pityophyllum longifolium Nath.

Нижний и верхний угленосные горизонты И. В. Бурия лучше всего представлены в районе ст. Лянчихэ (бывшие шахты Николаенко и Леонова). Различить их по флоре в настоящее время пока не представляется возможным.

По нашим предварительным данным, нижняя монгугайская свита выходит также к западу от Амурского залива в районе с. Барабаш и, вероятно, у г. Веневитиново на правобережье р. Суйфун. В первом районе находятся твалы старых копей Бринера (бывший Монгугайский рудник). Собранный них комплекс растений является нижнемонгугайским, но учитывая приеденный А. Н. Криштофовичем в 1923 г. список растений из этого рудника, ы предполагаем, что шахта вскрывала здесь также и часть верхней монгуайской свиты.

Собранные у ст. Веневитиново редкие растительные остатки плохой соранности позволяют лишь условно относить их к нижней монгугайской вите.

Верхняя монгугайская свита
(норийский ярус)

Верхняя монгугайская свита согласно залегает на морских верхнекарийских отложениях с Anaucella ussuriensis Vor., подстилая согласно моркие верхненорийские отложения с Monotis ochotica (Keys.), что хорошо рослеживается в разрезе по р. Амба-Бире.

Свита сложена теми же породами, что и нижняя монгугайская, но соержит угольные пласты меньшей мощности и более низкого качества. Выоды этой свиты известны в трех пунктах: на западном побережье Амуркого залива в районе р. Амба-Бира, в районе с. Раздольного (г. Стрелковая) в устье р. Суйфун (Федоровские сопки). В первом из названных районов меется наиболее полный разрез верхней монгугайской свиты, мощность коорого, по нашим данным, 290 м. Этот разрез был подробно изучен нами, и о всему разрезу послойно собраны растительные остатки. В южном конце г. Раздольного имеются выходы только верхней части верхней монгугайской виты, содержащие типичный верхнемонгугайский комплекс растений. Страиграфически выше нами были найдены в 1954 г. остатки Monotis ochotica Keys.), подтверждающие норийский возраст слоев с растениями. На Феоровских сопках свита залегает на верхнем горизонте нижней псевдомоноисовой свиты -- на песчаниках с Monotis scutiformis var. typica Kipar.

Обращает на себя внимание, что верхнемонгугайский комплекс растений значительно богаче и разнообразнее нижнемонгугайского и содержит ряд родов и видов, отсутствующих в последнем. Наиболее характерно для верхнемонгугайского комплекса появление представителей сем. Dipteridaceae — Clathropteris meniscioides Brongn., Camptopteris spiralis Nath., Dictyophyllum Nathorsti Zeill. и др., а также родов и видов Thinnfeldia, Drepanozamites, Ferganiella, Stachyotaxus. Neocalamites Carrerei (Zeill.) Halle встречен только в основании свиты.

Кроме перечисленных часто встречаются следующие виды: Cladophlebis denticulata (Brongn.) Font., C. pseudoraciborskii sp. nov., Taeniopteris Ketovae sp. nov., Podozamites lanceolatus L. et H., P. distans (Presl.), P. angustifolius (Eichw.) Hr.

Всесоюзный геологический институт

Поступило
9 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Криштофович, Матер. по геол. и полезн. ископ. Дальнего Востока, № 22 (1923). [2] А. Н. Криштофович, В. Д. Принада, Изв. ВГРО, **51**, в. 22 (1932). [3] Б. М. Штемпель, Угловский район, 1926, стр. 29. [4] Л. Д. Кипарисова (при участии А. Н. Криштофовича), Полевой атлас характерных комплексов фауны и флоры триасовых отложений Приморского края, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГЕОЛОГИЯ

В. Н. ШИЛОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПЛИОЦЕНОВОМ ВУЛКАНИЗМЕ ЮЖНОГО САХАЛИНА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 V 1957)

Плиоценовые вулканические породы обнаружены в ряде мест Южного Сахалина, однако наибольшим развитием и многообразием они пользуются в северо-западной его части, в районе, известном под названием Ламанонского массива.

Несмотря на то, что в литературе до настоящего времени вообще отсутствуют сведения по плиоценовому вулканизму, при проведении геолого-съемочных работ были получены первые данные по этому вопросу. В частности возникло представление о том, что здесь проявились три фазы вулканической деятельности. С первой из них (конец плиоцена) связывалось появление туфогенных пород в верхних частях маруямской свиты; со второй (приблизительно грань плиоцена и плейстоцена или начало плейстоцена) — образование довольно мощных потоков и, возможно, покровов; наконец, с третьей (плейстоцен) — возникновение конусовидных гор, сложенных преимущественно дацитами.

Первоначально возникшие представления требуют, как это выяснилось в результате проведенных нами исследований, некоторых исправлений и дополнений не только в вопросе эволюции вулканической деятельности, но и в отношении возраста и состава вулканогенных продуктов, а также характера положения их в нормальном разрезе.

Начало вулканической деятельности на территории массива относилось к концу плиоцена на основании присутствия пирокластических и вулканообломочных пород в верхних частях маруямской свиты, имеющей в целом верхнемиоцен-плиоценовый возраст. Однако в результате проведения специальных работ по стратиграфии верхнемиоцен-плиоценовых отложений выяснилось, что на территории массива присутствуют лишь первый и третий горизонты маруямской свиты и что, таким образом, верхние части последней здесь имеют не верхне-, а нижнеплиоценовый возраст. Следовательно, и начало вулканической деятельности также должно быть отнесено к нижнему плиоцену.

Преобладающая часть продуктов вулканической деятельности на территории Ламанонского массива представлена многочисленными потоками, возможно небольшими покровами, а также пластовыми залежами, дайками и реже туфами базальтов, образующих в целом нечто вроде довольно мощного (до 300 м) покрова, залегающего на размытой поверхности маруямской и ряда других, более древних свит третичного разреза. Это обстоятельство давало основание предполагать большой перерыв во времени между отложением вулканогенного материала в верхах маруямской свиты и излиянием покровных базальтов и связывать появление тех и других с различными фазами вулканической деятельности.

Однако, учет палеогеографической обстановки не подтверждает этого предположения. Маруямское море находилось в пределах значительной части массива лишь в верхнем миоцене, тогда как в остальное время вся его

ритория, за исключением северо-западной и западной окраин, частично
рывавшихся морем в нижнем плиоцене, была областью размыва. Ввиду
го, вне всякой связи с складкообразовательными движениями, к началу
канической деятельности оказались вскрытыми, а затем и перекрытыми
альтами ряд нижележащих свит третичного разреза. Пирокластика, со-
жащаяся в верхних частях маруямской свиты, является продуктом экс-
зий, вообще говоря, не совсем типичных для этой фазы вулканической
тельности, а вулкано-обломочный материал возник от разрушения эф-
ивных тел, располагавшихся в прибрежной части суши.

С последними этапами вулканической деятельности на территории Ла-
онского массива связано образование экструзий дацитов и андезитов, ко-
ые в настоящее время в виде правильных конусовидных вершин значи-
ьно возвышаются над сравнительно ровным базальтовым покровом.

Интересно, что возникновение их связывалось опять-таки с новой фазой
канической деятельности. Однако наши исследования показывают, что
азование базальтовых покровов и дацитовых экструзий связано с про-
ением одной и той же фазы вулканической деятельности, тогда как различ-
й морфологический характер рассматриваемых образований обусловлен
тепенными изменениями состава магмы.

В течение продолжительного времени вулканической деятельности изли-
шиеся основные базальтовые лавы привели к образованию многочис-
ных потоков и других тел, которые во всей своей совокупности совмест-
с гипабиссальными образованиями определяют в целом покровный харак-
уже упоминавшейся орловской свиты. В последние этапы вулканической
тельности состав поступающей магмы становился все более и более кис-
м: базальты сменились андезитами, а последние — дацитами.

В соответствии с изменением состава магмы изменялась и форма возни-
вших из нее вулканических тел. Если андезитовые лавы были способны
е образовывать короткие потоки, то вязкие дацитовые лавы застывали на
большой глубине и, выжимаясь на поверхность в виде почти полностью рас-
исталлизованных пород, приводили к образованию экструзивных купо-
в. Образованием последних и заканчивается проявление вулканической
тельности на Южном Сахалине.

В конце третичной эпохи вулканогенные образования, вместе с мощной
щей подстилающих их отложений подверглись пликативным деформа-
ям. Значительное участие в формировании массива магматических пород,
одящихся как на поверхности, так и на глубине, обусловило тот факт,
в период складкообразования этот небольшой участок земной коры яв-
лся жесткой глыбой, и, вследствие этого, магматические тела на его тер-
тории подверглись лишь раздроблению, особенно отчетливо выраженному
лько по краям массива.

В соответствии с этим и нормально-осадочные отложения на территории
ссива почти горизонтальны в его центральных частях и смяты в крутые
адки непосредственно за его пределами, причем вместе с ними в таких
стах оказываются смятыми и базальтовые тела.

Эти данные, а также отчетливое огибание массива складчатыми структу-
ми с востока свидетельствуют о доскладчатом возрасте покровных обра-
аний. Последнее же обстоятельство при прежних представлениях о вулка-
зме массива толкало на выделение особой, ничем более не обоснованной
зы складчатости, якобы раздробившей и частично смявшей покровные об-
зования уже после общей складчатости, которой были подвергнуты все
тичные отложения. В свете вышеизложенного необходимость выделения
й фазы складчатости совершенно отпадает.

Главнейшими типами пород среди продуктов плиоценовой вулканиче-
й деятельности, за исключением переходных разностей, являются базаль-
(с долеритами), андезиты и дациты. Это типичные представители тихо-
еанских известково-щелочных пород, отличающиеся резко выраженной
естковистостью.

Таким образом, все вулканические образования, развитые на территории Ламанонского массива, являются продуктами одной фазы вулканической деятельности, и многообразие их типов обусловлено в основных своих чертах эволюцией магмы в очаге, а не проявлением нескольких самостоятельных фаз вулканической деятельности, отличающихся различным составом извергавшегося материала. Начало вулканической деятельности относится к нижнему плиоцену, но основные ее проявления были связаны со второй половиной плиоцена. Несмотря на отсутствие прямых данных, по ряду косвенных соображений, как то: взаимоотношения с тектоническими движениями, довольно значительная продолжительность проявления вулканических процессов при сравнительно небольшом количестве извергнутого материала и т. д.,— можно предполагать, что ее завершение относится к концу плиоцена. Поскольку же при проявлении вулканической деятельности в пределах Ламанонского массива в ряде мест Южного Сахалина происходило накопление нормально-осадочных отложений верхней части маруямской свиты, кажется правильнее плиоценовые вулканические образования не выделять в качестве самостоятельной стратиграфической единицы, а считать их вулканогенной фацией верхних частей маруямской свиты.

Сахалинский
комплексный научно-исследовательский институт
Академии наук СССР

Поступило
20 III 1957

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ПЕТРОГРАФИЯ

С. А. ТОПОРЕЦ

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ СУЧАНСКИХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 31 VII 1957)

Изучению электропроводности ископаемых углей уделялось сравнитель-о мало внимания.

Литературные данные по этому вопросу весьма немногочисленны и в на-ей отечественной литературе относятся, главным образом, к Донецкому аменноугольному бассейну. Измерения образцов донецких углей отчетли-ых закономерностей изменения электропроводности не дали (4). Известно олько (4-8), что существует резкая разница в величинах удельного сопроти-ления антрацитов и каменных углей. Электропроводность антрацитов бы-ро растет вместе с уменьшением выхода летучих и увеличением содержа-ия углерода. Ряд авторов (5, 8) указывают на то, что зависимость электропро-одности углей от влажности подтверждает общую закономерность измене-ия электропроводности от влажности для горных пород; в некоторых рабо-ах (2, 8) указывается на зависимость электропроводности углей от их золь-ости. Была измерена электропроводность витрена и фюзена английских глей (3), результаты измерения показали большое различие в величинах дельного сопротивления этих ингредиентов.

Знакомство с этой литературой показывает, что исследования проводи-ись не систематически, полученные данные часто носят случайный харак-ер, а в ряде случаев, несопоставимы. Зависимость электропроводности от ольности, петрографического состава, степени углефикации, структуры, также проблема природы проводимости углей — все эти вопросы, пред-тавляющие несомненный интерес для угольной геологии, не нашли до сего ремени своего решения.

Между тем изучение этих вопросов диктуется потребностями производ-тва, в частности электрокаротажа, с целью определения марочного состава глей, их зольности и некоторых других свойств прямо в скважине, без подъ-ма керна, т. е. при бескерновом бурении.

Кроме того, установление зависимостей изменения электропроводности глей от ряда геологических факторов имеет существенное значение и для ыяснения общих геологических закономерностей, решения вопросов, свя-анных с генезисом угольных пластов, получения дополнительного пара-етра при установлении обстановки угленакопления.

Исходя из сложности состава каменных углей, можно считать, что наибо-ее правильный путь для изучения причин изменения электропроводности гля заключается в возможно большем упрощении состава его органической ассы, т. е., наряду с изучением образцов углей, разделение их на более про-тые составные части для последующего изучения свойств этих частей.

Настоящая работа и посвящена изучению электропроводности петрогра-ических ингредиентов сучанских каменных углей, представляющих, по . А. Жемчужникову, угли однородные, но с быстрой сменой степени ме-аморфизма на коротких расстояниях (9).

Измерения образцов ингредиентов углей марок Г, ПЖ, Т и антрацитов роводилось по схеме амперметр — вольтметр. Образцы дробились в порошок, для исключения влияния их текстуры. Измерения удельного сопротивления порошков различной крупности зерна показали, что при прочих равных условиях минимальным сопротивлением обладал порошок со средней величиной зерна 0,25 мм. Этот размер зерна порошка и был принят в нашей дальнейшей работе. Все образцы были подвергнуты химическому анализу. Для создания условий, близких к естественным, порошок сжимался до давления 100 кГ/см², что соответствует давлению угленосной толщи мощностью до 400 м. При этом давлении измерялось удельное сопротивление образцов.

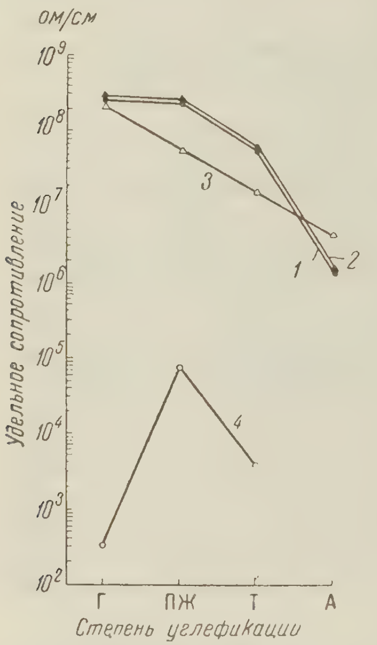


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления от степени углефикации и петрографического состава ингредиентов. 1 — витрен, 2 — кларен, 3 — дюрен, 4 — фюзен

В качестве индикатора тока использовался зеркальный гальванометр с чувствительностью по току $2{,}19 \cdot 10^{-8}$ а/мм. Поскольку измерения производились на постоянном токе, то схема была составлена так, чтобы можно было учесть поляризацию образцов, которая, впрочем, как показали дальнейшие измерения, практически отсутствовала. Измерения проводились при комнатной температуре 18—20°.

Результаты работы графически представлены на рис. 1—4, из которых видно, что между электропроводностью ингредиентов и степенью их углефикации, петрографическим составом и зольностью существуют определенные зависимости.

Для выяснения закономерности изменения электропроводности от степени углефикации брались ингредиенты углей различных марок с очень близкими значениями зольности и влажности.

Было установлено понижение удельного сопротивления образцов с повышением степени их углефикации для витрена, кларена и дюрена (рис. 1). Отсутствие в нашем распоряжении фюзена из антрацитов не позволило выяснить характер изменения его сопротивления по всей гамме углей. Из кривых рис. 1 видно, что удельное сопротивление дюрена изменяется равномерно по мере увеличения степени углефикации, а изменение удельного сопротивления кларена и витрена происходит неравномерно; особенно большое различие имеет место при переходе от тощих углей к антрацитам, что, очевидно, указывает на существенные структурные перестройки в этих ингредиентах.

Резко отличен по характеру изменения удельного сопротивления фюзен. На основании данных элементарного анализа и микроскопического изучения можно предположить, что сопротивление фюзена с возрастанием степени углефикации остается неизменным, но экспериментально доказать это очень трудно, так как для этого нужно его обеззолить, не нарушив структуры вещества. По нашему мнению, на удельное сопротивление фюзена доминирующее влияние оказывает не степень углефикации, а некоторые другие факторы.

Из сказанного можно сделать следующий вывод: повышение степени углефикации понижает удельное сопротивление ингредиентов углей, исключая фюзен; причем влияние этого фактора более резко выражается у «блестящих» ингредиентов и менее резко у «матовых».

Графики на рис. 1 показывают нам и то, что каждый из ингредиентов характеризуется своей определенной величиной удельного сопротивления.

«Блестящие» разности — витрен и кларен — дают близкие значения удельного сопротивления, несколько отличен от них по величине сопротивления «матовый» ингредиент — дюрен, и значительно отличается сопротивление фюзена.

При рассмотрении удельного сопротивления петрографических ингредиентов углей надо учитывать влияние фактора углефикации, а это значит, что при сравнительном рассмотрении величин удельного сопротивления ингредиентов можно сравнивать лишь ингредиенты углей одной степени углефикации.

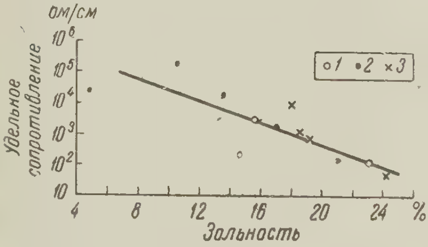


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления фюзенов углей разной степени метаморфизма от зольности. Марки углей: *1* — Г, *2* — ПЖ, *3* — Т

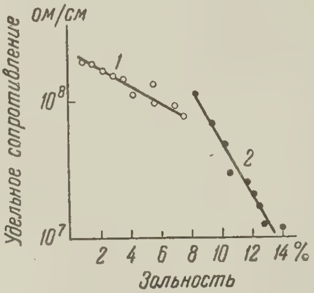


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от зольности ингредиентов углей марки ПЖ. *1* — витрен, *2* — дюрен (ксилено-витрено-фюзеновый)

Например, если в углях марок Г и ПЖ «блестящие» разности обладают более высоким по сравнению с дюреном сопротивлением, то в антрацитах сопротивление дюрена больше, чем у витрена и кларена.

Сопротивление фюзена, являющегося той частью угля, в которой наиболее закончен процесс превращения растительного материала в конечный продукт — углерод, отличается на три-четыре порядка в меньшую сторону, от удельного сопротивления трех других ингредиентов (рис. 1).

Характер изменения кривой удельного сопротивления фюзена (рис. 2), по нашему мнению, обусловлен, главным образом, различной зольностью образцов, представляющих собой фюзены из углей разной степени углефикации. Здесь наиболее наглядно проявляется действие фактора зольности, т. е. наличия минеральных примесей, которыми в силу своего происхождения богат фюзен.

Изменение удельного сопротивления под влиянием изменения количества минеральных примесей установлено и для других ингредиентов (рис. 3, 4).

Из графиков рис. 3 видно, что наличие тонкорассеянного глинистого вещества делает ингредиенты углей средней степени углефикации более проводящими, чем если бы они были в «чистом» виде.

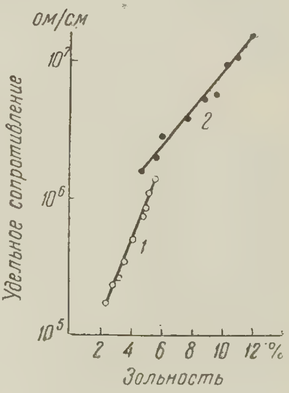


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления от зольности ингредиентов антрацитов. *1* — витрен, *2* — дюрен (ксило-ксилено витреновый)

Характер зависимости удельного сопротивления от зольности для углей марки ПЖ можно, очевидно, выразить формулой $\rho = \rho_0 + kA^c$, где ρ — начальное удельное сопротивление, k — угловой коэффициент, A^c — содержание золы в процентах. Для каждого ингредиента углей существует свой угловой коэффициент.

Зависимость удельного сопротивления от зольности ингредиентов для антрацитов (рис. 4) противоположна зависимости для углей марки ПЖ (рис. 3) и может быть выражена формулой $\rho = \rho_0 - kA^c$, что удалось подтвердить измерениями на многих образцах. Все это позволяет сделать вывод, что зависимость удельного сопротивления от зольности различна для углей разной степени углефикации. Сам собой напрашивается вывод, что для ингредиентов углей средней степени углефикации повышение зольности дает понижение удельного сопротивления, а для ингредиентов антрацитов увеличение количества минеральных примесей повышает их сопротивление.

Сравнивая зависимости изменения удельного сопротивления от зольности у антрацитов и углей марки ПЖ, а также учитывая, что между маркой ПЖ и антрацитами лежат тощие угли, следует ожидать в тощих углях переход одной зависимости в другую; и действительно, как показали наши опыты, в тощих углях имеет место и тот, и другой вид зависимости.

Из всего сказанного следует, что электропроводность ингредиентов ископаемых углей является функцией по крайней мере трех независимых переменных: 1) степени углефикации, 2) петрографического состава и 3) зольности.

Влияния указанных факторов могут комбинироваться и налагаться друг на друга, отчего и происходит пестрота в результатах, если не учитывать эти причины. Но сложность и комплексность не уничтожают закономерного проявления каждого из действующих факторов.

Лаборатория геологии угля
Академии наук СССР

Поступило
24 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Ф. Мурашев и др., Электропроводность руд и горных пород, 1928. [2] E. Sinkinson, Ind. and Eng. Chem., 20, № 8, 862 (1928). [3] L. McCabe, Fuel, 16, № 9, 267 (1937). [4] Л. И. Сарбеева, Установление шкалы метаморфизма углей по физическим признакам, 1938. [5] Л. Я. Нестеров, М. В. Березкин, Матер. ЦНИГРИ, 8, Геофизика (1940). [6] А. Т. Донабедов, Сов. геол., 7 (1940). [7] В. Н. Дахнов, Интерпретация результатов геофизических исследований разрезов скважин, 1955. [8] Н. Б. Дортман, Автореферат кандидатской диссертации, 1956. [9] Ю. А. Жемчужников, Общая геология ископаемых углей, 1948.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГИСТОЛОГИЯ

В. А. ЕКСАЕВА

О ГИСТОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ПИЩЕВОДА НЕКОТОРЫХ ХОЛОДНОКРОВНЫХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 31 VII 1957)

Имеющиеся в литературе данные по строению эпителия и желез пищевода касаются главным образом сравнительной морфологии ($^{1-5}$). Работ, посвященных экологической гистологии этого органа, крайне недостаточно (^{6}).

Для исследования были взяты пищеводы у сибирской лягушки (Rana chensinensis D.), прыткой ящерицы (Lacerta agilis L.) и степной черепахи (Testudo horsfieldi G.). Фиксировались они в растворе нейтрализованного формалина 1 : 6; заливка производилась в парафин. Сериальные срезы окрашивались железным гематоксилином, гематоксилин-эозином, по Циммерману и Маллори.

Пищевод сибирской лягушки представляет трубочку длиной 3—3,5 см, диаметром 0,5 см. Желудок хорошо выражен. При вскрытии в нем встречаются насекомые, прудовики и другие беспозвоночные. Слизистая имеет шесть-восемь продольно идущих складок, которые выстланы многорядным мерцательным эпителием. Высота его на вершине складки составляет около 100 μ, а у ее основания 80 μ.

Эпителий состоит из трех типов клеточных элементов: очень большого количества бокаловидных клеток и встречающихся значительно реже — мерцательных и вставочных. Секреторная часть бокаловидных элементов имеет высоту 40—50 μ, а поперечник 13 μ. Муцикармин эти элементы окрашивает в ярко-малиновый цвет. Протоплазма базального конца клетки гомогенна. Темные треугольные ядра имеют в поперечнике 7—8 μ. Ширина высокопризматических клеток около 5 μ. На своей свободной поверхности они несут реснички длиной 6 μ. Размеры темных овальных ядер 5,5 × 3 μ. Границы вставочных клеток не выражены. Их круглые ядра размещаются у базальной мембраны в несколько рядов и имеют величину 6,5—7 μ. Базальная мембрана нежная, бесструктурная (рис. 1).

Под эпителием помещается тонкая собственная оболочка слизистой. Ее волокна в стенке пищевода идут циркулярно, а в складках располагаются пучками. Толщина этой оболочки 40—50 μ. В ней встречаются свободно лежащие круглоклеточные элементы и кровеносные капилляры.

Слизистая пищевода лягушки содержит простые трубчатые железы. Поперечник их секреторных отделов колеблется от 65 до 80 μ. Стенка такой железы состоит из одного слоя призматических клеток, имеющих высоту 23—30 μ, толщина их колеблется в пределах 10—20 μ. Их протоплазма содержит круглые гранулы секрета, имеющие в поперечнике до 1 μ. У основания клетки они окрашиваются железным гематоксилином в темно-синий цвет; ближе к секреторному просвету железы эти гранулы приобретают светло-серый оттенок. Круглые или слегка овальные ядра железистых клеток лежат у основания и имеют 5—6 μ в диаметре. В ядрах мелкие глыбки хроматина распределены равномерно. Ядерная оболочка выражена хорошо. При окраске по Циммерману базальная протоплазма этих элементов имеет серо-лиловый тон, а апикальная часть, содержащая секреторные гранулы, приобретает интенсивно желтый цвет, что, как известно, характерно для обкладочных клеток. Другой тип клеточных элементов, который встречается в этих железах,— крупные, светлые клетки. Эозином и железным гематоксилином они не окрашиваются совершенно, а после применения методики Циммермана они становятся розовыми, сходными с мукоидными. Высота их 25 μ. Ядра оттеснены секретом к основанию клетки и имеют величину 6—7 μ. В железах эти элементы располагаются группами. По аналогии с добавочными клетками фундальных желез желудка человека, которые выделяют кроме мукоидного секрета и пепсиноген, вполне возможно полагать, что такие мукоидные элементы тоже могут выделять пепсин (рис. 2). Их малое количество в железах пищевода, сравнительно с большим числом обкладочных клеток, заставило познакомиться со строением фундальных желез желудка лягушки. Оказалось, что эти трубчатые железы состоят почти полностью из главных клеток, типично окрашивающихся по Циммерману. Обычно в складках слизистой пищевода железы располагаются подэпителиально в один ряд, но в средней части пищевода появляется второй ряд. Железы отделены друг от друга узкими прослойками соединительной ткани, содержащими капилляры. Подслизистая не выражена.

Наружная мышечная оболочка образована двумя слоями гладкой мышечной ткани; внутренним — циркулярным и наружным — продольным. Толщина первого слоя 44—50 μ, второго 30—35 μ. В каудальном отделе пищевода складки слизистой становятся значительно ниже и шире, а эпителиальный пласт истончается до 45 μ.

Пищевод прыткой ящерицы имеет длину 2—2,5 см, диаметр 2—2,5 мм. Желудок хорошо выражен. При вскрытии в пищеводе встречаются насекомые. Слизистая, образующая восемь-девять продольно идущих складок, выстлана многорядным мерцательным эпителием (рис. 3). Высота его не везде одинакова: у верхушки складки она достигает 50—60 μ, а у основания — только 13 μ. Эпителиальный пласт образован тремя типами клеток: бокаловидными, мерцательными и вставочными. Секреторная часть бокаловидных клеток имеет длину 16,5 и ширину 13,2 μ. Их секрет эозином окрашивается в бледно-розовый, а муцикармином в ярко-малиновый цвет. Протоплазма базального конца бокаловидных клеток гомогенна. Треугольные ядра имеют в поперечнике до 6,5 μ. Мерцательные клетки на апикальных частях снабжены ресничками длиною в 6 μ и имеют толщину 5,5 μ. Вытянутое темное ядро расположено по длиннику клетки, его размеры 1 × 8 μ. Ядра вставочных элементов расположены у базальной мембраны в два-три ряда; они светлые, величиной до 6 μ. Мелкие глыбки хроматина расположены в ядре равномерно, ядерная оболочка выражена хорошо. Среди вставочных клеток встречаются митозы.

Собственная оболочка слизистой нежная, волокнистая; в стенке пищевода ее волокна идут циркулярно, а в складках образуют сеть, в петлях которой встречаются свободные круглоклеточные элементы типа лимфоцитов, величиной около 5 μ. Под эпителием они образуют большие скопления, напоминающие фолликулы. В собственной оболочке имеются кровеносные капилляры.

Каудальный конец пищевода несколько отличается от его верхних двух третей. В слизистой этого отдела начинают появляться единичные железы.

Рис. 1. Многорядный мерцательный эпителий пищевода сибирской лягушки. Формалин. Парафин. Железный гематоксилин. 900×

Рис. 2. Концевые отделы желез пищевода лягушки. Формалин. Парафин. Железный гематоксилин. 900×

Рис. 3. Многорядный мерцательный эпителий пищевода прыткой ящерицы. Формалин. Парафин. Гематоксилин-эозин. 900×

Рис. 4. Многослойный эпителий пищевода степной черепахи со слизистыми железами. Формалин. Парафин. Гематоксилин-эозин. 400×

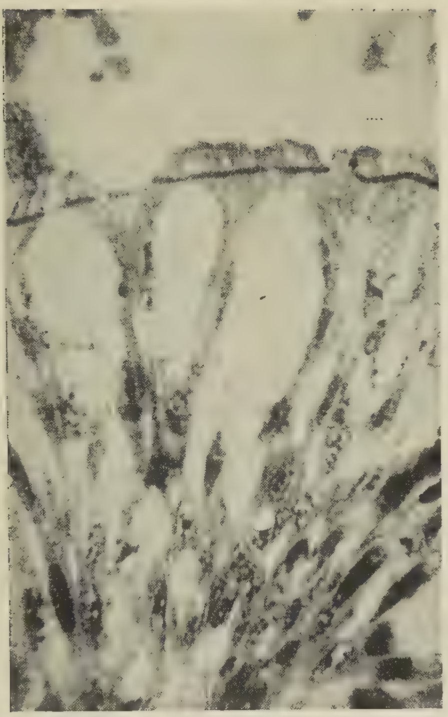


Рис. 1

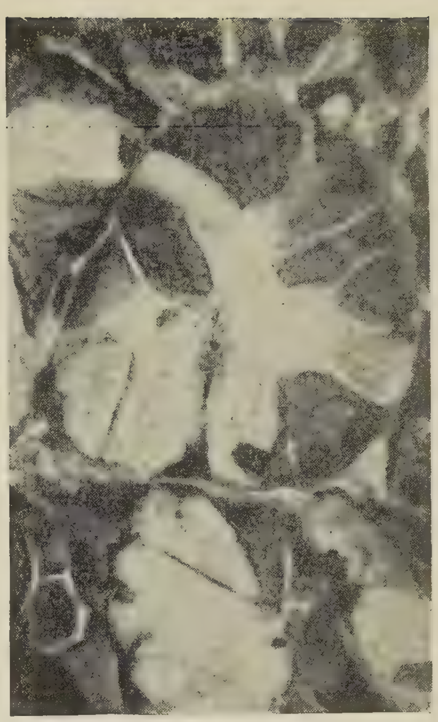


Рис. 2

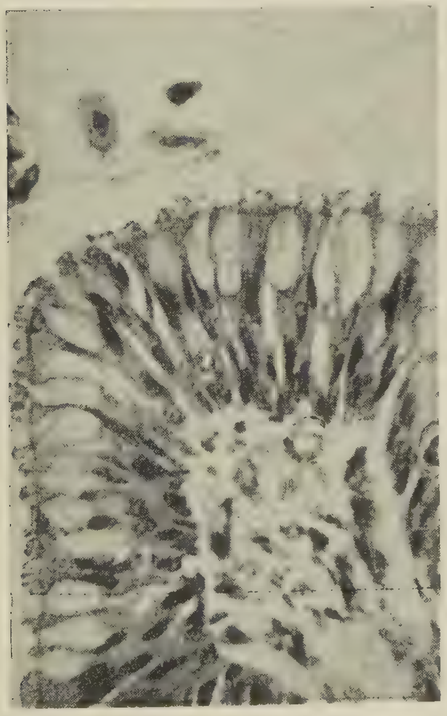


Рис. 3

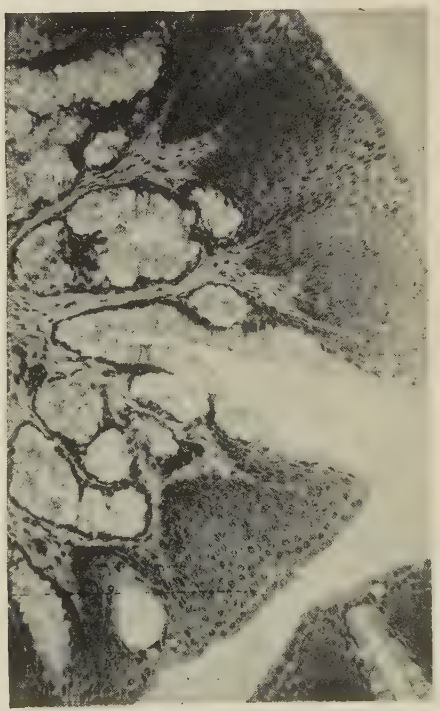


Рис. 4

Складки, не имеющие желез, покрыты многорядным мерцательным эпителием, а складки, в которых содержатся железы, выстланы однослойным призматическим эпителием. Эти железы имеют трубчатое строение и небольшие размеры. Поперечник секреторных отделов равняется 60—70 μ. Широкий просвет выводных протоков образован призматическими клетками, которые имеют высоту 13—14 μ. Темные и плоские ядра оттеснены секретом к основанию клетки и имеют в диаметре 2 μ. Железным гематоксилином протоплазма таких элементов не окрашивается; муцикармином она красится в розовый цвет. Это разрешает высказать предположение об их мукоидной природе. Гомогенная базальная протоплазма резко отличается от секреторной апикальной части клетки. Богатые хроматином ядра, располагающиеся базально, имеют размеры 5—6 μ. Секреторная часть клеток содержит круглые гранулы величиной до 0,5 μ. Базальные гранулы окрашиваются железным гематоксилином в темный цвет, располагающиеся более апикально — в более светлый. По Циммерману базальная протоплазма красится в светло-лиловый цвет, а гранулы в желтый, с сероватым оттенком. Следовательно, эти элементы являются обкладочными клетками. Кроме них, в железах каудального отдела пищевода также имеются группы клеточных элементов, протоплазма которых железным гематоксилином не красится, а эозином и муцикармином окрашивается в бледно-розовый цвет. Темное, плоское ядро секретом оттеснено к основанию клетки и имеет в диаметре 6 μ. Чаще такие элементы лежат группами и располагаются ближе к поверхности эпителия. По своим тинкториальным свойствам они очень сходны с мукоидными клетками пищеварительного тракта лягушки.

Наружная мышечная оболочка пищевода у ящерицы имеет два слоя гладких мышечных волокон: внутренний — циркулярный и наружный — продольный. Толщина наружного слоя 20 μ, а внутреннего 30—40 μ.

При исследовании слизистой желудка оказалось, что трубчатые железы дна построены из главных клеток, которые имеют характерную окраску по Циммерману.

У степной черепахи пищевод имеет форму трубочки, длина которой составляет 3,5 см, а диаметр 0,5 см. Желудок хорошо выражен. При вскрытии в просвете пищевода всегда много слизи. Слизистая оболочка образует шесть-семь продольно идущих складок. Эпителий—многослойный призматический; толщина его пласта 230—240 μ. Число клеточных слоев колеблется в нем от 10 до 20. Границы между эпителиальными клетками заметны плохо. Ядра светлые, круглые или слегка овальные, величиной 6—6,5 μ. Ближе к базальной мембране ядра более темные и вертикально вытянутые; здесь же наблюдаются митозы. Клетки поверхностного слоя имеют призматическую форму и высоту 13—15 μ. Протоплазма их апикальных концов светлая, хорошо окрашивается эозином, а по Циммерману она красится в ярко-малиновый цвет. На основании этого поверхностные клетки можно считать слизистыми.

Под таким эпителием располагается нежная соединительнотканная собственная оболочка слизистой, которая образует сосочки, вдающиеся в эпителий на высоту 60—100 μ. В ней располагаются слизистые железы. Их секреторные отделы достигают 100—150 μ в поперечнике и выстланы шести-, восьмигранными призматическими клетками. Эти элементы имеют высоту 13—16 μ и состоят из светлой вакуолизированной протоплазмы. Железный гематоксилин их не окрашивает, а эозин красит в бледно-розовый тон. После обработки по Циммерману они принимают ярко-малиновую окраску. Плоские и темные ядра этих элементов оттеснены секретом на периферию клетки и имеют величину 5—6 μ. Широкие выводные протоки этих желез выстланы таким же эпителием (рис. 4). Концевые отделы окружены узкими прослойками соединительной ткани, которые содержат кровеносные капилляры и круглоклеточные элементы, сходные по строению с лимфоцитами. В средней трети пищевода они образуют фолликулоподобные скопления.

На всем протяжении пищевода наружная мышечная оболочка имеет два слоя гладких мышечных волокон: внутренний — циркулярный и наружный — продольный. Ширина первого 240—350 μ, а второго 80—150 μ.

Сопоставляя полученные данные, мы видим, что как лягушка, так и ящерица питаются животной пищей и между строением их пищеводов много общего. У обоих видов эпителиальная выстилка этой трубки примерно одинакова, их пищеводы служат в основном местом предварительной обработки пищи соляной кислотой. Главная часть химического воздействия на пищевые массы, по-видимому, происходит все же в желудке.

Совсем другое строение имеет пищевод степной черепахи. Как известно, это животное питается эфемерной растительностью, которая большую часть года отличается сухостью и малой питательностью. В связи с таким растительным кормом эпителий пищевода перестроился в многослойный, с большим количеством слизистых клеток и желез. При отсутствии пережевывающего аппарата грубость корма обусловила потребность в дополнительной механической обработке пищи перед желудком. Это, очевидно, производится мощной мускулатурой пищевода.

Подводя итог исследованию, надо отметить, что пищевод лягушки имеет многорядный мерцательный эпителий, т. е. однослойный. У черепахи этот эпителий перестраивается в многослойный, эктодермального типа. Следовательно, здесь мы имеем качественное изменение ткани. Такое преобразование строения, связанное с изменением функции, было названо гистоморфозом (7,8). Весьма интересно отметить, что этот тип эволюции эпителия пищевода имел место только у части класса рептилий.

Красноярский государственный
медицинский институт

Поступило
30 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. Rubeli, Arch. f. wissensch. u. prakt. Thierheilkunde, **16**, Berlin, 1890. [2] Ф. В Овсянников, М. Д. Лавдовский, Микроскопическая анатомия человека и животных, 1888, стр. 589—592. [3] А. Г. Глинский, К сравнительной гистологии пищевода, Докторская диссертация, 1892. [4] А. М Васюточкин, Бюлл. эксп. биол. и мед., **6**, № 3 (1938). [5] Ф. И. Витенберг-Зиновьева, Железы пищевода человека и некоторых позвоночных, Кандидатская диссертация, 1950. [6] С. И. Бережиани, Сравнительная гистология пищевода ряда позвоночных животных, Кандидатская диссертация, 1954. [7] Е. И. Колосс, Материалы по экологической гистологии мышц радужины некоторых позвоночных, Автореферат кандидатской диссертации, 1953. [8] Е. И. Колосс, ДАН, 108, № 2, 337 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ГИСТОЛОГИЯ

А. И. ЖУДИНА

ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ БЕЛОЙ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛАНТАЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 23 IX 1957)

Превращению в условиях тканевых культур форменных элементов крови различных позвоночных животных и человека посвящено большое число работ ($^{1-14}$). Особое внимание уделено в них вопросу о возможностях развития лимфоцитов: являются ли они клетками, не способными к дальнейшим превращениям в другие клеточные формы, или их следует считать мало дифференцированными элементами, способными к прогрессивному развитию. Несмотря на многочисленные и обстоятельные исследования, этот вопрос и до настоящего времени не может считаться решенным. Так как усилия исследователей были направлены главным образом на подтверждение правильности унитарной теории кроветворения и на поиски гранулопоэза и эритропоэза в культурах белых кровяных элементов, то наиболее тщательному изучению подверглись ранние эксплантаты, когда они представляют собой колонии изолированных клеток. Что же касается возможности образования клетками крови связных тканевых структур, то в этом отношении наши знания имеют значительные пробелы.

Настоящая работа посвящена главным образом изучению способности клеток периферической крови человека к образованию тканевых структур в эксплантатах. Культивировалась лейкоцитарная пленка нормальной крови человека. Кровь была взята от 26 доноров в возрасте от 20 до 42 лет. При взятии крови определялась лейкоцитарная формула, которая во всех случаях была нормальной. Культивирование производилось во флаконах. Питательной средой служили: куриная плазма, куриный эмбриональный экстракт и сыворотка крови донора, кровь которого культивировалась. Сыворотка и плазма разбавлялись жидкостью Тироде в отношении 1 : 1,5. Срок культивирования до 25 дней. Всего изучено 1040 культур. Изучены живые и фиксированные тотальные культуры, серии срезов культур и сухие мазки, приготовленные по методу Тимофеевского (^{15}). Фиксация 15% формалином, ценкер-формолом по Карнуа и метиловым спиртом. Окраска: азур II-эозином, гематоксилином Караччи, железным гематоксилином по Ясвоину, метиловым зеленым — пиронином. Оксидаза определялась по методу Гольдмана, дезоксирибонуклеиновая кислота по Фельгену. Для изучения фагоцитарной способности клеток в некоторые флаконы добавлялась тонкая взвесь китайской туши.

Эксплантаты состояли из гранулоцитов, лимфоцитов и моноцитов, обычно с небольшой примесью эритроцитов. Через 20—30 мин. после посева начиналась обильная миграция клеток из кусочка в окружающую питательную среду. В первую очередь мигрировали гранулоциты, затем моноциты. Лимфоциты же, как наименее подвижные клетки, в большинстве своем оставались в центральном кусочке или выселялись на небольшие расстояния от него. Окраска по методу Гольдмана показала, что подавляющее большинство клеток ранней зоны миграции дает положительную реакцию на оксидазу. Выселившиеся гранулоциты и эритроциты погибают в течение первых трех суток, после чего в зоне миграции сохраняются только измененные лимфоциты и моноциты, которые уже не удается отличить друг от друга. Оксидаза выявляется лишь в единичных клетках. Часть лимфоцитов, не претерпевая никаких изменений, быстро гибнет, другая же часть, сохраняя жизнеспособность, не обнаруживает видимых изменений на протяжении всего срока культивирования, и только часть лимфоцитов подвергается изменению, превращаясь в элементы иного характера. Общим для всех эксплантатов крови является превращение части лимфоцитов и моноцитов в свободные макрофаги. Превращение в крупные амебоидные клетки, фагоцитирующие свободные макрофаги, или полибласты, сопровождается значительным увеличением количества цитоплазмы и размеров ядра. На препаратах, окрашенных гематоксилином, цитоплазма макрофага резко базофильна, ядро красится темно и не обнаруживает никакой структуры, форма его изменчива и зависит от амебоидного движения клеток.

Судьба макрофагов бывает различной в зависимости от индивидуальных свойств крови и от условий существования. В двух сериях опытов макрофаги сохраняли характер изолированных клеток до конца культивирования (15 и 18 дней) и отличались чрезвычайно резкой базофилией. На препаратах-мазках, сделанных из таких культур и окрашенных по Романовскому, большинство из этих элементов имело характер типичных плазматических клеток. Во всех же других случаях культивируемые лимфоциты, изменяясь, соединялись друг с другом, образуя связную ткань. Мы остановимся только на более характерных типах тканевых превращений.

Наиболее типичен путь развития макрофагов в фибробластоподобные клетки ([16-18]), которые начинают появляться на 2—4 день культивирования. Вначале это разрозненные вытянутые элементы с резко базофильной цитоплазмой и удлиненным компактным ядром. В дальнейшем изолированные фибробластоподобные клетки соединяются между собой и образуют густую сеть, характерную для травовидного роста мезенхимных и соединительнотканных культур (рис. 1 *а*). По мере культивирования связь между клетками становится все более тесной, они сильнее вытягиваются в длину, и вид их изменяется. Веретенообразное тело становится более крупным и широким, базофилия цитоплазмы заметно снижается, ядро приобретает овальную форму, красится менее интенсивно, в нем появляются 1—2 ядрышка и хроматиновая зернистость. На 10—12 день культивирования клетки по внешнему виду очень похожи на фибробласты, а образовавшаяся зона роста на культуры соединительной ткани из любого другого источника (рис. 1 *б*). Такой тип роста можно назвать десмоидным, т. е. имеющим вид соединительной ткани. В десмоидной зоне роста насчитывается большое количество митозов, легко обнаруживаемых на обычных гематоксилиновых препаратах. Внешне сходные с фибробластами клетки таких культур имеют, однако, ряд существенных отличий от фибробластов соединительной ткани ([19]). Они активно поглощают тушь, которая скопляется обычно возле ядра. При различных раздражениях (охлаждение, яркий свет, смена питательной жидкости) казалось бы стабилизированная десмоидная зона роста резко изменяется — вытянутые, соединенные друг с другом клетки вновь разобщаются, округляются и становятся более базофильными, вновь приобретая характер свободных, крупных макрофагов. Подобная ретракция элементов

Рис. 1. «Десмоидный» тип зоны роста. Тотальная культура 14 дней. Формалин. Гематоксилин Караччи. *а* — общий вид зоны роста. 100×; *б* — вытянутые фибробластоподобные клетки, ядра с хорошо видными ядрышками. 600×

Рис. 2. «Эпителиоидный» тип зоны роста. Тотальная культура 10 дней. Формалин, гематоксилин Караччи. *а* — общий вид зоны роста. 100 × ; *б* — деталь той же культуры, распластанные клетки соединены краями и эндоплазменными отростками, резкое разграничение на темную эндоплазму и светлую эктоплазму. 600 ×

Рис. 3. Зона роста, состоящая из многоядерных симпластов. Тотальная культура 11 дней. Фиксация по Карнуа. Железный гематоксилин по Ясвоину. 160 ×

Рис. 4. «Астроцитоидный» тип зоны роста. «Эпителиоидные» клетки связаны тончайшими эктоплазменными нитями. Тотальная культура 9 дней. Формалин. Гематоксилин Караччи. 600 ×

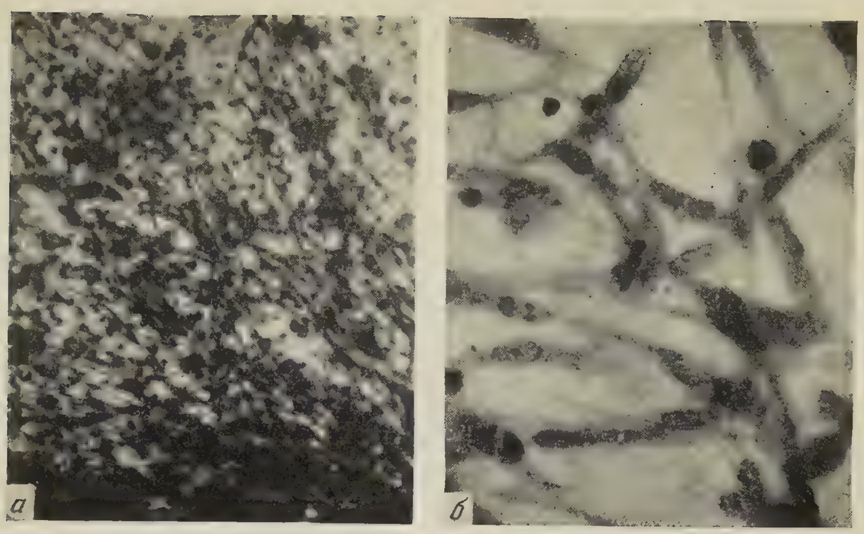


Рис. 1

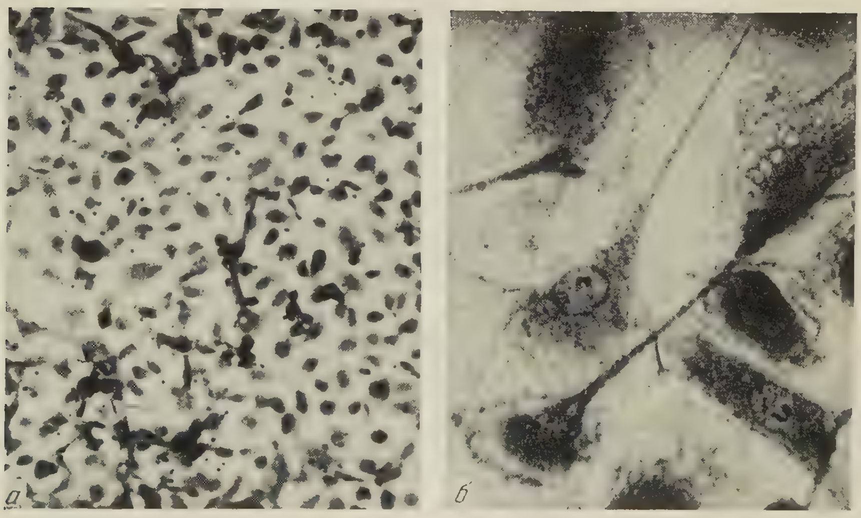


Рис. 2

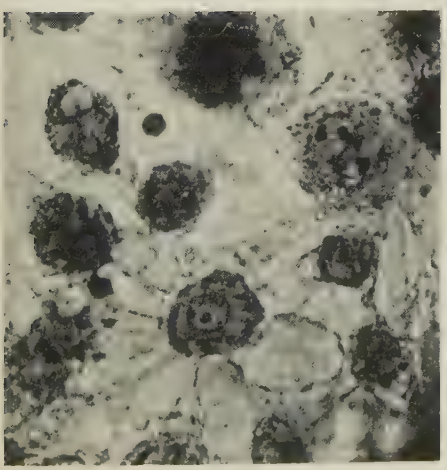


Рис. 3

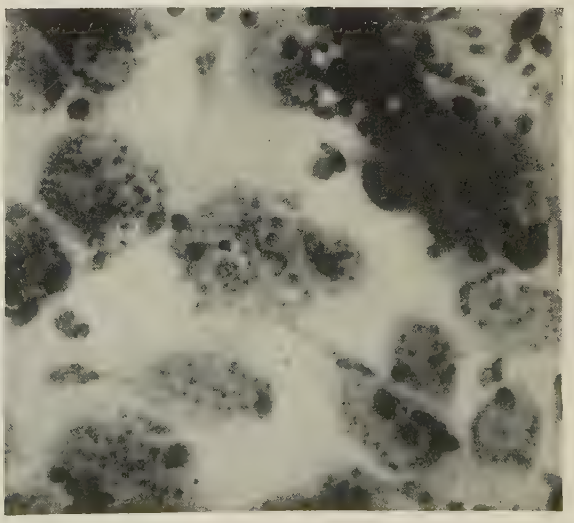


Рис. 4

зоны роста происходит в эксплантатах возрастом до 20 дней. Образующуюся десмоидную ткань в эти сроки нельзя рассматривать как истинную соединительную ткань. Однако десмоидный тип роста наблюдается далеко не в каждой серии эксплантатов. По нашим данным, он встречается лишь в 15—20% всех культур, образующих связные ткани.

Развитие макрофагов в фибробластоподобные клетки определяется в значительной степени условиями роста. Если в эксплантатах не происходит фибринолиза и макрофаги расположены в фибрине, то значительная их часть превращается в фибробластоподобные клетки. Человеческая кровь обладает выраженными фибринолитическими свойствами, причем во многих случаях образуются полости разжижения, в которых рост клеток осуществляется непосредственно по слюде. Фибринолиз благоприятствует изменению клеток в другом направлении — они не вытягиваются и не образуют отростков, а увеличиваясь в размерах, превращаются в сильно гипертрофированные элементы, которые распластываясь по слюде приобретают полигональные или округлые очертания. Расположенное центрально ядро занимает лишь небольшую часть распластанного тела клетки. Такие клетки обозначают как эпителиоидные (20, 21). Они нередко вплотную прилегают друг к другу своими краями, образуя подобие комплексной мембраны с хорошо выраженными границами (рис. 2 *а*). Культуры, растущие по такому типу, можно для краткости назвать «эпителиоидными». Цитоплазма эпителиоидных клеток резко разграничена на базофильную эндоплазму и прозрачную слабо окрашенную эктоплазму. В эндоплазме, как правило, имеется четко ограниченный гомогенный околоядерный участок округлой формы, несколько колеблющийся по своим размерам, который красится основными красками интенсивнее эндоплазмы, а нередко и ядра. По местоположению и форме это образование напоминает сферу, но отличается от последней резкой базофилией и функциональными особенностями. Именно в этом месте происходит накопление различных фагоцитированных частиц, в частности бактерий. В культурах с добавлением туши эти места приобретают вид совершенно черных, круглых комочков.

Клетки «эпителиоидной» зоны роста соединяются не только своими краями; часто связь далеко отстоящих друг от друга элементов осуществляется кроме того длинными эндоплазменными отростками (рис. 2 *б*).

Подобная зона роста имеет вид ткани, состоящей из связанных клеток, и сохраняет свой вид до самых поздних изученных стадий.

В культурах, растущих по эпителиоидному типу, встречаются амитотически делящиеся ядра, в результате чего образуются двуядерные элементы. Но наиболее характерным признаком таких культур следует считать появление многоядерных гигантов, содержащих нередко свыше 80 ядер, образующихся не путем амитотического деления (22), а в результате слияния друг с другом отдельных эпителиоидных клеток. По мере увеличения сроков культивирования количество таких симпластов увеличивается. Ядра, расположенные вначале более или менее равномерно по всей цитоплазме, затем выстраиваются в эндоплазме по кругу, и симпласт принимает вид гигантской клетки типа Лангганса. Многоядерные симпласты, или плазмодии, могут сохранять жизнеспособность до 18—22 дней культивирования. Они никогда не образуют одноядерных клеток в результате плазмотомии, а просуществовав без видимых изменений указанные сроки, гибнут.

Способность к образованию многоядерных гигантов в изученных случаях была различной. В одних сериях эксплантатов они отсутствовали или были единичными; в других, напротив, вся зона роста по истечении 10—12 дней состояла из многоядерных симпластов большей или меньшей величины (рис. 3). В части случаев эпителиоидные клетки не смыкаются своими краями, а соединяются друг с другом многочисленными, расходящимися в разные стороны эктоплазменными отростками узколентовидной, шиповатой, игольчатой или нитевидной формы (рис. 4). Такие весьма своеобразные, рыхлые тканевые структуры можно условно обозначить как астроцитоидные. Эпителиоидные и астроцитоидные, так же как и десмоидные культуры, не представляют собой конечных и стойких этапов развития лейкоцитарных эксплантатов. Под влиянием различных внешних воздействий их элементы могут вновь превратиться в изолированные крупные, округлые клетки. В тотальных культурах, окрашенных гематоксилином, среди свободных макрофагов, в соответствии с имеющимися данными (20, 23), не удается обнаружить митозов. Только применение окраски метиловым зеленым-пиронином, а также обработка препаратов по Фельгену выявляют большое количество митозов в макрофагах, на тех же самых препаратах, на которых они не могли быть обнаружены при окраске гематоксилином. Трудность или даже невозможность обнаружения митозов на гематоксилиновых препаратах, по-видимому, зависит от очень сильной базофилии цитоплазмы, маскирующей митотические фигуры. Сравнительное изучение культур из разных серий опытов показало, что лимфоциты одного донора обнаруживают выраженную тенденцию развиваться вне организма в сторону фибробластоподобных клеток с образованием десмоидной зоны роста, у другого, наоборот, преобладает способность лимфоцитов превращаться в тесно сомкнутые эпителиоидные клетки, тогда как развитие фибробластоподобных клеток отступает на задний план.

В одних сериях эксплантатов способность к образованию многоядерных симпластов резко выражена, в других она едва намечается. В эксплантатах одной крови обнаруживаются различные типы соединения клеток в ткань, в других — клетки остаются изолированными на всем протяжении культивирования.

Несмотря на полное морфологическое тождество, лимфоциты крови не вполне равноценны. Вопреки взглядам одних авторов (24) другие — (25) считают эти различия функциональными, связанными с явлением старения клеток, а не с их гистологической детерминацией. Образующиеся при эксплантации крови типы тканей имеют только внешнее сходство с соединительной тканью или «эпителиоидными» структурами, являясь по существу разновидностями одной и той же, очень своеобразной «лимфоцитной ткани».

Превращение лимфоцитов в макрофаги и другие клеточные формы связано с усилением обмена веществ и, особенно вероятно, анаболических процессов, увеличением размеров клеток, приобретением фагоцитарной функции, изменением строения цитоплазмы и ядра и появлением межклеточных связей. Приведенные данные говорят о больших возможностях развития лимфоцитов периферической крови человека и показывают, что их изменения в культурах гораздо сложнее, чем это принято думать.

Институт онкологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
15 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Авроров, А. Д. Тимофеевский, Arch. Pathol. u. Physiol., 216, 184 (1915). [2] П. П. Авроров, А. Д. Тимофеевский. Русск. врач, 14, 553 (1915). [3] Э. И. Айзенберг-Терентьева, М. Г. Кахетедидзе, Арх. патол., 2, 81 (1951). [4] W. Bloom, Anat. Rec., 69, 99 (1937). [5] H. Hirschfeld, E. Klu-Rawidowiz, Zs. Krebsforsch., 27, 167 (1928). [6] P. Caffier, Arch. exp. Zellforsch., 4, 4, 419 (1927). [7] A. Carrel, A. Ebeling. J. Pathol., 1 1, 91 (1925). [8] А. А. Максимов, Klin. Wchschr., 4, 1486 (1925). [9] А. Д. Тимофеевский, Тр. Зап.-Сиб. краевого инст. физических методов лечения, 3, 1, 3 (1934). [10] А. Д. Тимофеевский, С. В. Беневоленская, Сиб. мед. обозр., 1, 1—2, 18 (1918). [11] А. Д. Тимофеевский, С. В. Беневоленская, Arch. exp. Zellforsch., 2, 1, 31 (1925). [12] A. Fischer, C. R Soc. Biol., 7 92, 109 (1925). [13] Н. Г Хлопин, Культура тканей, Л., 1940. [14] М. Эслова, Cèskosl. Biol., 4, 3, 146 (1955). [15] А. Д. Тимофеевский, С. В. Беневоленская, Арх. патол., 9, 3, 14 (1947). [16] A. Macsimow, Arch. exp. Zellforsch., 5, 3/4, 269 (1928). [17] W. Bloom, Arch. exp. Zellforsch., 5, $^3/_4$, 269 (1928). [18] А. Д. Тимофеевский, С. В. Беневоленская, Arch. exp. Zellforsch., 8, 1, 1 (1929). [19] D. H. Strangeways, Arch. exp. Zellforsch., 8, 4, 477 (1929). [20] M. R. Lewis, Am. J. Pathol., 1, 1, 91 (1925). [21] L. Kreyberg, Arch. exp. Zellforsch., 8, 2, 359 (1929). [22] M. R. Lewis, W. Lewis, J. Am. Med. Ass., 84, 798 (1925). [23] J. de Haan, Arch. exp. Zellforsch., 7, 3, 298 (1928). [24] Э. И. Айзенберг-Терентьева, Арх. патол., 2, 80 (1951). [25] Н. Г. Хлопин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, Изд. АН СССР, 1946.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МИКРОБИОЛОГИЯ

Г. Ф. ГАУЗЕ, Л. П. ИВАНИЦКАЯ и Г. Б. ВЛАДИМИРОВА

О ЦИТОХРОМНОЙ СИСТЕМЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МУТАНТОВ КИШЕЧНОЙ ПАЛОЧКИ И СТАФИЛОКОККОВ С ПОВРЕЖДЕННЫМ ОКИСЛЕНИЕМ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 30 X 1957)

Биохимические мутанты микроорганизмов с поврежденным окислением могут рассматриваться как микробиологические эквиваленты раковых клеток и представляют большой интерес в качестве тест-объектов при изыскании противораковых антибиотиков. В связи с этим они нуждаются в детальном изучении. Для расширения фронта исследований в этой области мы поставили своей задачей получить мутантов кишечной палочки с наследственным повреждением дыхательного аппарата, которые до сих пор не были описаны. Воздействуя ультрафиолетовой радиацией на суспензии кишечной палочки (Bact. coli, штаммы 5383 и 5375) тотчас же после посева их на питательный агар в чашках Петри, мы подобрали дозу облучения, при которой погибают почти все бактерии; однако через несколько дней инкубации при 37° на отдельных чашках можно было обнаружить немногочисленные колонии мутантов, отличающиеся более медленным темпом роста по сравнению с исходными родительскими формами. Нами было получено несколько таких мутантов, очень сходных между собой, среди которых более детально был исследован мутант УФ-8, полученный из исходного штамма 5383, и мутант УФ-9 — из штамма 5375.

Для получения других мутантов с дефектом окисления мы использовали действие уретана на Bact. paracoli. Как известно, уретан обладает сильным канцерогенным действием на клетки высших организмов и легко вызывает рак легких (^{1}). Возможно, что его канцерогенное действие связано с тем, что уретан концентрируется в клетке на поверхности дыхательных гранул, но, в отличие от спирта, при этом не окисляется (^{2}). Высевая суспензии Bact. paracoli на чашки Петри с питательным агаром, содержащим 2% уретана, мы наблюдали через несколько суток роста при 37° отдельные мелкие колонии бактерий на поверхности агара. Большинство этих колоний при дальнейшем культивировании на обычных питательных средах без уретана возвращалось к норме и не обнаруживало наследственного повреждения дыхательного аппарата. Однако в отдельных редких случаях под влиянием уретана возникали мутантные формы с поврежденным окислением и замедленным темпом роста, которые устойчиво сохраняли свои свойства при многократных пересевах на обычные питательные среды без уретана. Наиболее подробно нами был изучен уретановый мутант УР-52-1, полученный из исходного родительского штамма Bact. paracoli.

Мы измеряли дыхательные коэффициенты у исходных форм и мутантов Bact. coli и Bact. paracoli в аппарате Варбурга при 37° по обычной методике. Бактерии предварительно культивировались на питательном агаре в чашках Петри в течение 48 час. при 37°, снимались шпателем с поверхности агара и суспендировались в 0,8% NaCl, как это уже было ранее описано нами в опытах со стафилококками (^{3}). Дыхание определялось в среде, содержащей 100 мл 0,8% NaCl, 2 мл 0,15 *M* $NaHCO_3$ и 1% глюкозы.

Как показывает табл. 1, у мутантов кишечной палочки, полученных под воздействием ультрафиолетовой радиации, дыхание резко ослаблено и составляет у мутанта УФ-8 45%, а у мутанта УФ-9 35% по сравнению с дыханием исходной контрольной культуры. У мутанта Bact. paracoli, полученного под воздействием уретана, дыхание также резко ослаблено и составляет около 28% по сравнению с нормой.

Ранее мы наблюдали (³), что у биохимических мутантов стафилококков с поврежденным окислением дыхание слабее подавляется цианидами, чем у исходных форм стафилококков. Более подробное исследование данного вопроса, результаты которого приведены на табл. 2, подтвердило эти наблюдения и показало, что в то время как 0,06% раствор цианистого натрия подавляет дыхание исходных стафилококков (Staphylococcus aureus) на 86%, дыхание мутанта УФ-2 подавляется на 45% и мутанта УФ-3 только на 14%. Сходные результаты были получены также и при изучении подавляющего действия цианидов на дыхание биохимического мутанта Bact. paracoli, где 0,06% NaCN подавляет дыхание исходной культуры на 79%, а дыхание мутанта УР-52-1 только на 56%.

Таблица 1

Дыхательные коэффициенты биохимических мутантов с поврежденным окислением

	Число опытов	$Q_{O_2}^{*}$
Bact. coli		
Штамм 5383	6	138,5
Мутант УФ-8	9	62,7
Штамм 5375	3	178,0
Мутант УФ-9	6	63,7
Bact. paracoli		
Исходная культура	11	180,7
Мутант УР-52-1	12	49,9

* Q_{O_2} — количество кислорода в мм³, поглощенное за 1 час при расчете на 1 мг сухого веса бактерий (то же в табл. 2).

Поскольку дыхание биохимических мутантов Bact. paracoli и стафилококков с дефектным окислением менее чувствительно к цианидам, чем дыхание исходных форм, то у нас есть все основания предполагать, что у этих мутантов повреждена система цитохромов. Для разрешения данного вопроса мы произвели спектроскопическое исследование цитохромов у биохимических мутантов стафилококков и Bact. paracoli с помощью микроспектроскопа Цейсса*. Предварительно как исходные бактерии, так и биохимические мутанты выращивались в одинаковых условиях на питательном агаре в чашках Петри при 37° в течение 48 час. и снимались шпателем с поверхности агара непосредственно перед спектроскопией.

Как показывает рис. 1, у исходного штамма стафилококков (⁴) наблюдается три характерных полосы поглощения. Широкая полоса b_1 (при 560 мμ) и две более узких — a (605 мμ) и a_2 (625 мμ). У биохимических мутантов стафилококков с дефектным окислением, УФ-2 и УФ-3, широкая полоса цитохрома b_1 более не обнаруживается, и можно заметить лишь узкую полосу a. Необходимо отметить, что спектроскопическое исследование мутантных штаммов стафилококков осложняется тем, что штамм УФ-2 обладает оранжевой, а штамм УФ-3 своеобразной розоватой окраской.

Таблица 2

Подавляющее действие 0,06% NaCN на дыхание биохимических мутантов с поврежденным окислением

	Число опытов	Q_{O_2}	Подавление цианидом, %
S. aureus			
Исходная культура	7	104,0	86,1
Мутант УФ-2	9	48,0	45,0
Мутант УФ-3	4	38,1	14,5
Bact. paracoli			
Исходная культура	6	171,0	79,0
Мутант УР-52-1	6	48,9	55,9

---

* Авторы выражают благодарность А. Б. Лозинову за содействие при проведении этой работы.

Весьма интересно, что у биохимического мутанта Bact. paracoli с дефектом окисления повреждение цитохромной системы носит иной характер. Как показывает рис. 1, у исходной культуры Bact. paracoli наблюдается широкая полоса цитохрома b_1 и две узких (a и a_2). У биохимического мутанта УР-52-1 на месте полосы b_1 наблюдается две четких раздельных полосы цитохромов при 555 и 565 мμ. Кроме того у мутанта наблюдается широкая полоса цитохрома при 600 мμ и попрежнему слабая полоса a_2. Поскольку ранее высказывалась мысль о том (5), что у бактерий полоса цитохрома b_1 является результатом слияния полос b и c, то появление у биохимического мутанта с дефектным окислением двух раздельных полос на месте b_1 представляет большой теоретический интерес. Далее весьма интересно, что у биохимического мутанта Bact. paracoli резко усилена полоса a при 600 мμ.

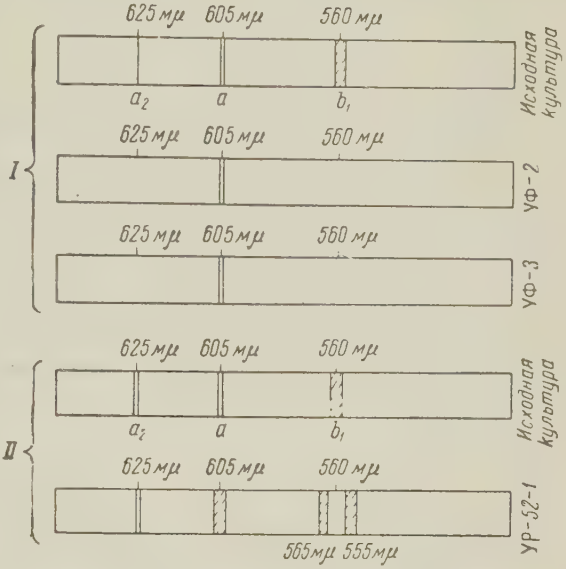


Рис. 1. Спектры цитохромов биохимических мутантов стафилококков (*I*) и Bact. paracoli (*II*) с поврежденным окислением

Исследования показали, что биохимические мутанты стафилококков и Bact. paracoli с дефектным окислением в ряде случаев ведут себя совершенно сходным образом. Так, например, нами были обнаружены антибиотики, избирательно подавляющие все эти мутанты и не действующие на исходные формы микроорганизмов. Некоторые из таких избирательно действующих антибиотиков подавляют также и рост клеток асцитного рака в опытах на мышах. В связи с этим необходимо отметить, что для раковых клеток, подобно изученным нами биохимическим мутантам микроорганизмов с поврежденным окислением, также характерен дефект цитохромной системы, и при этом различного характера у разных опухолей. В клетках ряда злокачественных опухолей человека было отмечено (6) низкое содержание цитохрома c.

Однако в клетках асцитного рака мышей спектроскопические исследования указывают (7) на почти полное выпадение цитохрома b, при наличии даже некоторого относительного избытка цитохрома c. Таким образом, у разных типов опухолей дефект цитохрома может быть связан с различными компонентами цитохромной системы, подобно тому как это наблюдалось нами у биохимических мутантов микроорганизмов с дефектным окислением, которые относятся к различным видам бактерий. С этой точки зрения дальнейший анализ дефектов цитохромной системы у раковых клеток различных типов и у биохимических мутантов микроорганизмов с поврежденным окислением представляет большой интерес.

Институт по изысканию новых антибиотиков
Академии медицинских наук СССР

Поступило
29 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Rogers, J. exp. Med., **105**, 279 (1957). [2] O. Warburg, Science, **123**, 309 (1956). [3] Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова, Г. Б. Владимирова, ДАН, **117**, № 4 (1957). [4] J. Lightbown, F. Jackson, Biochem. J., **63**, 130 (1956). [5] E. Smith, Bact. Rev., **18**, 106 (1954). [6] J. Greenstein, J. Werne, A. Eschenbrenner, M. Leuthardt, J. Nat. Canc. Inst., **5**, 55 (1944). [7] B. Chance, L. Castor, Science, 116, 200 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

БОТАНИКА

Л. И. СМИРНОВА

СПОСОБ РАЗМНОЖЕНИЯ ДИАТОМОВОЙ ВОДОРОСЛИ RHIZOSOLENIA ALATA BRIGHT.

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 30 VIII 1957)

Во время экспедиции Института океанологии Академии наук СССР на судне «Витязь» в Охотское море в июне—июле 1950, 1951, 1952 гг. были собраны осадочным методом пробы фитопланктона. Сборы фиксировались формалином. При обработке этих материалов констатировано на юге моря довольно большое развитие океанических видов диатомей. Среди них заметную роль играла Rhizosolenia alata, причем многие клетки этого вида находились в стадии простого вегетативного деления, а также образования ауксоспор и микроспор.

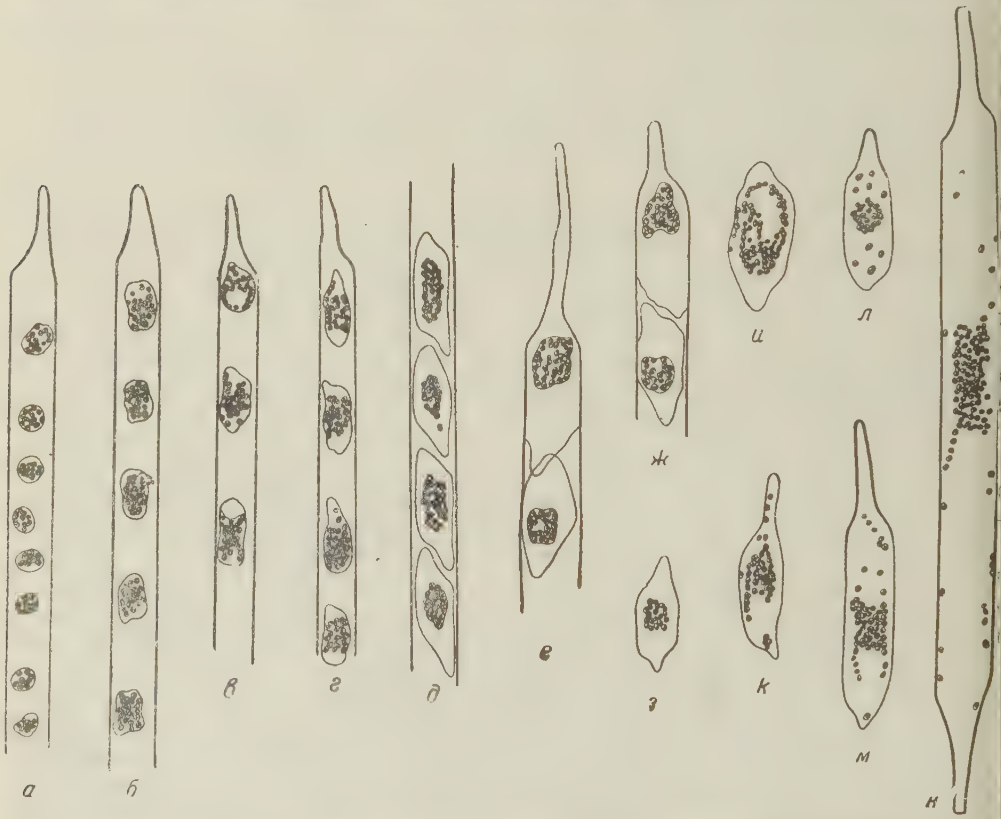


Рис. 1. Размножение Rhizosolenia alata микроспорами. *а* — исходное состояние микроспоры, *б* — *г* — разрастание микроспор, *д*—*ж* — образование маленьких клеточек в материнской клетке Rh. alata, *з*—*л* — маленькие клеточки в свободном состоянии, *м* — образование характерного для Rh. alata отростка, *н* — взрослая клетка Rh. alata

Образование микроспор у диатомовых водорослей наблюдали многие исследователи, именно у представителей рода Rhizosolenia неоднократно отмечалось деление содержимого на отдельные округлые комочки-микроспоры, но дальнейший процесс прорастания не был изучен (1, 2). Одни исследователи у микроспор наблюдали жгутики, другие авторы жгутиков не видели, иногда отмечались более крупные микроспоры с хроматофорами и тут же мелкие бесцветные и пр. Одни авторы рассматривали микроспоры как зиготы, другие определяли их как гаметы. Последние исследования Стоша (3) показывают наличие оогамного процесса при размножении у некоторых центрических диатомовых, выращенных в культурах, а именно у следующих: Biddulphia mobiliensis, B. rhombus, B. granulata, Streptotheca, Lithodesmium, Melosira varians. Стош наблюдал на живом материале образование оогониев и микроспорангиев, цитологически проследил слияние половых клеток и прорастание зиготы. Таким образом он доказал существование оогамии у центрических диатомовых.

В наших материалах можно было наблюдать у Rh. alata (на разных клетках) все стадии деления содержимого клетки на 2, 4, 8 и 16, а иногда на 32 микроспоры. Микроспоры вначале имеют округлую форму и окружены легкой оболочкой; хроматофоры, имея вид мелких зернышек, обычно располагаются по внешнему краю микроспоры (рис. 1 *а*). Затем микроспоры начинают вытягиваться (рис. 1 *б*, *в*), образуя на концах конус (рис. 1 *г*). В дальнейшем такие мелкие еще несформировавшиеся клеточки заполняют всю материнскую клетку (рис. 1 *д—ж*). Если же последняя была разрушена, эти маленькие клеточки встречались и в свободном состоянии (рис. 1 *з—л*), они были слабо окремнены и имели еще не вполне сформировавшиеся характерные для вегетативных клеток Rh. alata и ее форм отростки. Размеры клеточек малы и обычно достигали в диаметре 12—14 μ, при длине до 30—50 μ. При последующем росте клетка вытягивается и окремневает, причем окремнение начинается прежде всего с отростка (рис. 1 *м*, *н*).

К сожалению, на нашем грубо фиксированном материале мы не имели возможности провести цитологический анализ, но нами не было отмечено различий при делении содержимого в материнской клетке, не видно было и жгутиков у микроспор, не говоря уже о процессе слияния спермиев с яйцами, описанном Стошем. Можно предположить, что мы наблюдали у Rh. alata более простой, по-видимому, бесполый, процесс размножения, подобный размножению автоспорами у зеленых водорослей.

У другого вида Rhizosolenia, а именно у Rh. hebetata f. semispina, в наших материалах мы также наблюдали образование микроспор и дальнейший их рост, но процесс возникновения клеточек в материнской клетке изучить не удалось.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
28 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. H. Gran, Rep. on Norw. Fish.- and Mar.- Inv., 11, № 5 (1902). [2] А. И. Прошкина-Лавренко, Диатомовые водоросли планктона Черного моря, Изд. АН СССР (1955). [3] H. A. Stosch, 8-me Congrés intern. de Botanique 1954, sect. 17 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. Н. АНАНОВА

МОРФОЛОГИЯ ПЫЛЬЦЫ POLYGONUM BISTORTA L. (НОРМАЛЬНО РАЗВИТЫЕ И НЕДОРАЗВИТЫЕ ФОРМЫ)

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 7 IX 1957)

Занимаясь исследованием ископаемой пыльцы в четвертичных отложениях, мы неоднократно обращали внимание на то, что в препаратах встречаются пыльцевые зерна, в частности травянистых и кустарниковых растений, которые имеют своеобразный облик. На первый взгляд кажется, что они имеют иную, более сильную, степень фоссилизации.

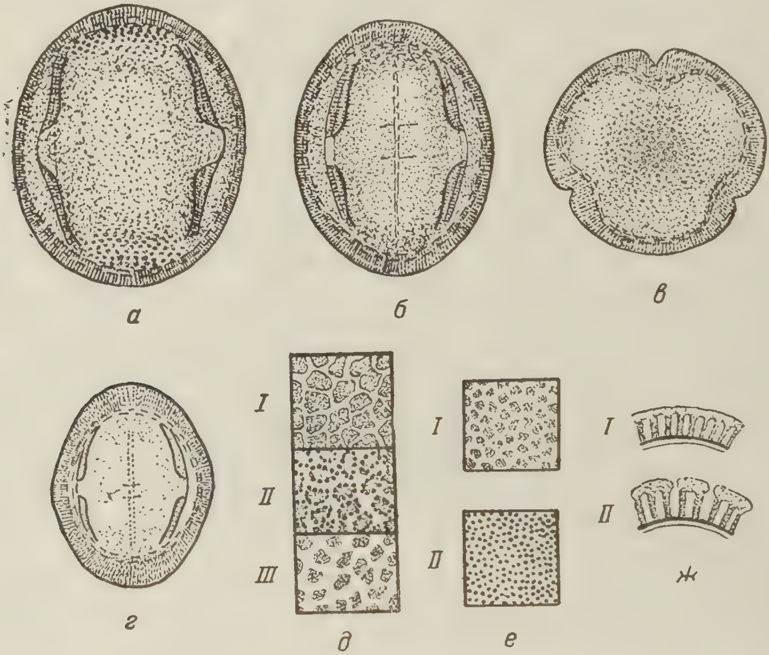


Рис. 1. Особенности строения пыльцы Polygonum bistorta L. *а* — *в* — нормально развитые пыльцевые зерна в экваториальной и полярной проекциях; *г* — недоразвитое пыльцевое зерно в экваториальной проекции; *д* — скульптура экзины в области полюсов при постепенном опускании тубуса микроскопа (*I*—*III*), *е* — скульптура экзины вблизи экватора (*I*) и у экватора (*II*); *ж* — строение края пыльцевого зерна у экватора (*I*) и у полюсов (*II*)

Своеобразие их заключается в том, что элементы строения зерна (борозды, поры и т. д.) не четко выражены, плохо видна толщина экзины и в большинстве случаев почти вовсе не выражена скульптура или текстура. С поверхности они обычно имеют перламутровый блеск. Такую пыльцу трудно не только зарисовать, но и описать. Если пыльца эта к тому же мелкая, то почти невозможно подчас определить даже семейство, которому она принадлежит. Однако встречаются подобные пыльцевые зерна, хорошо развитые формы которых имеют специфическое строение, например Ephedra, Echinops и др., и, несмотря на плохую степень выраженности признаков, мы все же можем установить род. При этом возникают сомнения, не являются ли эти зерна переотложенными?

Изучая древнечетвертичные межстадиальные ($Ок_1$— $Ок_2$) отложения нижней Камы, мы снова натолкнулись на ряд таких пыльцевых зерен, в числе которых была пыльца, по соотношению основных своих признаков отдаленно напоминавшая пыльцу Polygonum. Заинтересовавшись этим вопросом более глубоко, мы убедились в том, что пыльца эта принадлежит недоразвитой форме Polygonum bistorta L., ибо подобные пыльцевые зерна (рис. 1 *г*) наблюдались нами в эталонных препаратах Polygonum bistorta L. наряду с хорошо развитыми формами.

Морфологические особенности строения пыльцы Polygonum bistorta L. были описаны в литературе ([1], [2]). Однако морфологическим особенностям недоразвитой пыльцы внимания не уделялось.

Ниже помещено подробное описание и рисунки хорошо развитых и недоразвитых форм пыльцы.

Polygonum bistorta L.

Пыльца Polygonum bistorta L. относится к группе трехбороздно-трехпоровых зерен рода Polygonum.

Наибольшее сходство пыльцы Polygonum bistorta L. обнаруживается с P. ellipticum Wild.

Пыльцевые зерна Polygonum bistorta крупные, достигающие 61,7 × × 51,7 μ. Наиболее часто встречающиеся размеры: 55 × 42 μ — 57 × 55 μ. В экваториальной проекции зерна широко овальные (рис. 1 *а* и *б*), в полярной — почти округлые с треугольными выемками в области борозд (рис. 1 *в*). Борозды щелевидные, заканчиваются далеко не доходя до полюсов. Поры расположены в бороздах по экватору; имеют неясные очертания, и, пожалуй, более похожи на поперечные, короткие бороздки, просвечивающиеся сквозь верхний, покровный слой сэкзины. Край зерна почти ровный с радиальной штриховкой. Экзина двухслойная. Толщина ее неравномерная — наибольшая в области полюсов (3,5 — 3,8 μ). Сэкзина примерно в два раза толще нэкзины, имеет покровное строение. Тонкие столбики, сидящие на общем основании, перекрываются сверху тонким общим покровом (рис. 1 *ж*, *I*). Только в области полюсов этот покров, по-видимому, разрывается узкими канальцами, так как скульптура экзины там бугорчатая (*ж*, *II*). Иными словами здесь покровом охватываются лишь отдельные группы столбиков, отчего с иммерсионным объективом вначале мы видим более или менее плоские поверхности бугорков (рис. 1 *д*, *I*), а при опускании тубуса — поперечные сечения столбиков, расположенных по замкнутым кривым (*д*, *II*), и, наконец, дно (*д*, *III*). Бугорчатая скульптура у полюсов постепенно переходит в зернистую по направлению к экватору (рис. 1 *е*). Цвет пыльцевых зерен желтовато-серый до темно-желтого.

Кроме нормально развитых пыльцевых зерен, в одном и том же эталонном препарате наблюдаются зерна, отличные по своим размерам, конфигурации, строению экзины и т. д. Они иногда более чем в полтора раза мельче нормальных, их размеры 39 × 31 μ, 37 × 29 μ и даже 35 × 28 μ. Контур зерна, как правило, округло-ромбовидный в экваториальной проекции (рис. 1 *г*) и округло-треугольный в полярной. Борозды выражены не четко. Характерно сильное утолщение экзины по направлению к полюсам (достигает 5,5 μ). Край ровный, с неясной штриховкой, видимой главным образом в области полюсов. Еще менее отчетлива скульптура экзины. Даже при иммерсионном объективе строение ее почти неразличимо, и лишь отдаленно она напоминает скульптуру экзины нормально развитых зерен. Ее можно сравнить с очень нечеткой фотографией какого-то объекта при неправильной фокусировке, поэтому изобразить ее очень трудно.

Описание таких аномальных зерен наряду с нормально развитыми формами кажется нам необходимым, оно поможет палинологам определить род, а в некоторых случаях даже вид ископаемых зерен, несмотря на плохую степень выраженности признаков. Вместе с тем, знание морфологических особенностей недоразвитой пыльцы даст возможность не сомневаться в ее переотложенности.

Таким образом, встреченные нами ископаемые пыльцевые зерна в четвертичных отложениях нижней Камы мы с уверенностью можем отнести к Polygonum bistorta L., чего не могли бы сделать ранее.

Эталонные препараты Polygonum bistorta L. приготовлены ацетолизным методом. Рисунки оригинальные, выполненные при рабочем и иммерсионном объективах.

Поступило
4 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Д. Заклинская, Пыльцевой анализ, 1950. [2] G. Erdtman, An Introduction to Pollen Analysis, 1943.

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. ЧАЙЛАХЯН

ФОТОПЕРИОДИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ИЗОЛИРОВАННЫХ ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 6 IX 1957)

Возможность вызвать зацветание растений в условиях неблагоприятной длины дня путем прививки к ним фотопериодически индуцированных листьев, была показана нами (⁴) на красной перилле и Мельхерсом и Лангом (¹⁰) на табаках, причем в этих опытах листья получали фотопериодическую индукцию, находясь на растениях. Впоследствии Лона (⁹) показал, что листья периллы, срезанные с кусочком стебля и выращенные на коротком дне в условиях песчаной культуры после прививки их на вегетирующие растения длинного дня, вызывают на побегах этих растений образование цветочных почек и что, следовательно, листья, отделенные от растения, способны к фотопериодической индукции.

Недавно Карр (¹) подверг сомнению результаты опытов Лона на том основании, что на кусочках стебля имелись корни, и, главное, могла сохраниться меристема стеблевых почек. Проведенные им самим опыты показали, что при воздействии коротким днем на листья сои Билокси и дурнишника, срезанные у основания черешка, они при их дальнейшей прививке на вегетирующие растения длинного дня не вызывали зацветания побегов. Равным образом не цвели верхушечные побеги дурнишника и Chenopodium amaranticolor, взятые с вегетирующих растений длинного дня и привитые на индуцированные коротким днем растения с удаленными почками. По мнению автора, эти опыты подтверждают точку зрения на природу фотопериодической индукции, высказанную Грегори (⁸), и расходятся с представлениями нашим (²) и Мошкова (¹). Однако Боччи, Лона и Сакс (⁶), проверяя наличие реакции на короткий день у листьев периллы красной на растениях, полностью лишенных почек, нашли, что эти листья обладают способностью к фотопериодической индукции, так как при их прививке на вегетирующие растения они вызывали цветение побегов.

Ввиду противоречивости результатов опытов Лона и Карра и в продолжение работ по взаимодействию органов в процессах онтогенеза (⁵) нами при участии Л. П. Хлопенковой были проведены опыты с красной периллой (Perilla nankinensis) в течение вегетационного периода 1955 и 1956 гг. Основной задачей было выяснить, обладают ли фотопериодической чувствительностью изолированные листья и накапливаются ли в них специфические вещества, необходимые для цветения растений. В настоящей статье приводятся результаты опыта, проведенного в 1956 г.

Растения красной периллы с весны выращивались в оранжерее в пикировочных ящиках на длинном естественном дне и 7 VII были пересажены в глиняные 18-сантиметровые вазоны. 19 VII с этих растений были срезаны листья, причем одни листья срезались вместе с кусочком стебля — черенком, на котором удалялись все почки (вариант Лона); у других листьев срез производился у основания черешка (вариант Карра). Срезанные листья были погружены основаниями черенков или черешков на 24 часа в слабый раствор калиевой соли гетероауксина (100 мг на 1 л воды), а затем 20 VII были помещены в поллитровые стеклянные сосуды с водой или питательной смесью Кнопа (половина нормы). Корни начали появляться с 27 VII; у большей части листьев они сохранялись, у другой части — ежедневно удалялись; у листьев с черенками ежедневно тщательно удалялись все возникающие на черенках пазушные почки. Все опытные листья после их срезки были помещены на короткий 10-часовой день, а контрольные листья оставлялись на длинном естественном дне.

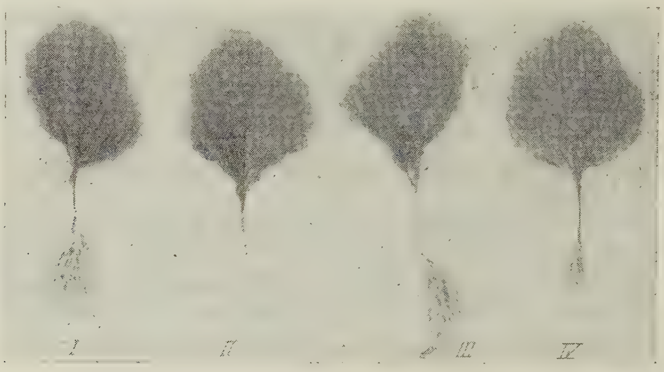


Рис. 1. Состояние изолированных листьев перед прививкой. Варианты опытов: *I* — длинный день, питательная смесь, с корнями; *II* — короткий день, вода, без корней; *III* —короткий день, вода, с корнями; *IV* — короткий день, питательная смесь, с корнями. Фото 28 VIII 1956 г.

Общая схема опыта для листьев как с черенками, так и с черешками состояла из следующих вариантов:

I — листья на длинном дне, на питательной смеси с корнями:
II — листья на коротком дне, на воде, без корней;
III — листья на коротком дне, на воде, с корнями;
IV — листья на коротком дне, на питательной смеси, с корнями,

Для того чтобы листья в жаркие часы суток не подвядали, они прикрывались марлей, которая смачивалась водой. Питательный раствор Кнопа продувался ежедневно и менялся один раз в неделю, водопроводная вода менялась ежедневно.

Культура изолированных листьев периллы проводилась в течение 32 дней до 22 VII. Состояние листьев перед прививкой показано на рис. 1.

Прививка листьев на вегетирующие растения, все время находившиеся

Таблица 1

Влияние индуцированных и привитых листьев на развитие побегов красной периллы

№ варианта	Число сохранившихся прививок	Срок сохранения привитых листьев		Бутонизация побегов		Цветение побегов		№ варианта	Число сохранившихся прививок	Срок сохранения привитых листьев		Бутонизация побегов		Цветение побегов	
		левого	правого	левого	правого	левого	правого			левого	правого	левого	правого	левого	правого
Листья с черенками								Листья с черешками							
I	3	31 VIII	31 VIII	—	—	—	—	I	5	26 X	26 X	—	—	—	—
		29 IX	31 VIII	—	—	—	—			26 X	26 X	—	—	—	—
		26 X	31 VIII	—	—	—	—			26 X	26 X	—	—	—	—
II	3	—	—	—	25 IX	—	—			26 X	26 X	—	—	—	—
		—	26 X	24 IX	20 IX	9 XI	26 X			26 X	26 X	—	—	—	—
		—	—	20 IX	—	—	—	II	2	26 X	29 IX	20 IX	20 IX	26 X	—
III	3	26 X	—	20 IX	29 IX	5 XI	—			31 VIII	26 X	1 X	28 IX	—	—
		26 X	31 VIII	20 IX	24 IX	30 X	9 XI	III	6	20 IX	26 X	24 IX	20 IX	26 X	23 X
		26 X	31 VIII	20 IX	—	—	—			26 X	26 X	20 IX	20 IX	26 X	30 X
IV	2	26 X	31 VIII	20 IX	20 IX	23 X	30 X			26 X	31 VIII	20 IX	13 X	—	—
		29 IX	—	20 IX	24 IX	30 X	—			26 X	26 X	20 IX	20 IX	20 X	16 X
										26 X	26 X	20 IX	20 IX	27 X	15 XI
										31 VIII	20 IX	20 IX	20 IX	5 XI	22 X
								IV	2	31 VIII	26 X	20 IX	20 IX	26 X	9 X
										26 X	31 VIII	20 IX	20 IX	20 X	29 X

на длинном дне, была произведена 22 VIII. Были отобраны наиболее хорошо сохранившиеся листья, тщательно удалены корни, и черенки или черешки листьев клином в расщеп прививались в побеги подвоя. На каждом растении-подвое удалялись все крупные листья и оставлялись по два побега с пазушными почками, из которых впоследствии развились побеги-индикаторы. Растения с привитыми листьями содержались на естественном дне с дополнительным электрическим освещением и первую неделю выдерживались во влажной камере. По каждому варианту было 6, а всего по 8 вариантам 48 привитых растений.

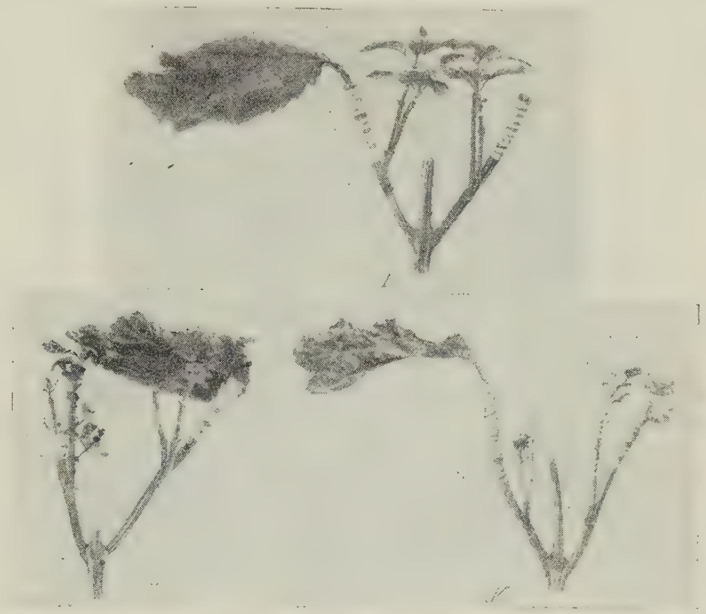


Рис. 2. Влияние привитых листьев на развитие побегов красной периллы. *I* — вариант I, побеги вегетируют; *II* — вариант II, побеги цветут; *IV* — вариант IV, побеги цветут. На растениях осталось по одному привитому листу. Фото 5 XI 1956 г.

Привитые листья сохранялись далеко не полностью, и значительная часть их выпала. Во всех тех случаях, когда листья прижились и некоторое время сохранялись, наблюдался вполне очевидный и одинаковый эффект: под влиянием привитых короткодневных листьев побеги бутонизировали и цвели, под влиянием привитых длиннодневных листьев побеги оставались в вегетативном состоянии. Это хорошо видно как из данных табл. 1, так и из рис. 2 и 3.

Как видно из табл. 1, листья с черенками короткого дня, привитые на растения, обнаружили хорошую приживаемость на 2—3 растениях в каждом варианте, и во всех случаях они вызывали бутонизацию и цветение побегов. Листья с черенком длинного дня прижились на 3 растениях и ни в одном случае не вызвали бутонизации или цветения пазушных побегов.

В группе листьев с черешками приживаемость листьев была лучше, особенно в варианте III (короткий день, на воде, с корнями); у всех 6 растений этого варианта, так же как у 4 растений, для которых листья брались с короткого дня,— вариант II (на воде, без корней) и вариант IV (на питательной смеси, с корнями)— побеги бутонизировали и цвели. Листья с черешками с длинного дня ни у одного из 5 растений образования бутонов или цветов на побегах не вызвали.

Результаты этого опыта свидетельствуют о том, что полностью изолированные листья растений без корней, без меристемы стеблевых почек и в отсутствие минерального питания способны к восприятию фотопериодического воздействия и к накоплению специфических веществ, необходимых для цветения растений.

Противоречие в выводах с результатами опытов Лона и Карра объясняется следующим образом. Лона (⁹) прав, делая вывод, что одна только листовая пластинка достаточна для фотопериодической индукции коротким днем, но для экспериментального доказательства этого необходимо было изолировать только листовые пластинки с черешками, чего не было сделано им ни в первой, ни во второй работах. Карр (⁷) прав, считая, что строгое доказательство способности отделенного листа к фотопериодической индукции может дать лишь изоляция листа без кусочка стебля, но проводя опыты с соей и дурнишником, он не получил этого доказательства, так как давал слишком короткую фотопериодическую индукцию листьям и слишком быстро подвергал обследованию побеги. Опыты же с растениями, лишенными почек, имеют меньшее значение.

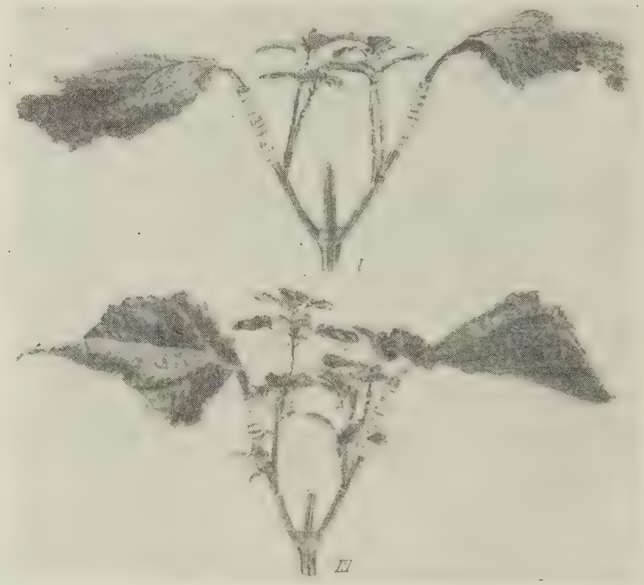


Рис. 3. Влияние привитых листьев на развитие побегов красной периллы. *I* — вариант I, побеги вегетируют; *III* — вариант III, побеги цветут. Фото 5 XI 1956 г.

Приведенные в настоящей статье доказательства способности изолированных листьев к восприятию фотопериодического воздействия не согласуются с точкой зрения Грегори (⁸) на природу фотопериодической индукции, считающего, что вещества, необходимые для цветения, образуются в стеблевых почках за счет веществ-предшественников, притекающих из листьев. Вместе с тем, полученные нами результаты подтверждают высказанное нами (³) ранее положение о том, что вещества, необходимые для цветения, образуются непосредственно в листьях растений.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
5 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. С. Мошков, ДАН, **15**, 211 (1937). [2] М. Х. Чайлахян, ДАН, **16**, № 4, 235 (1937). [3] М. Х. Чайлахян, Гормональная теория развития растений, Изд. АН СССР, 1937. [4] М. Х. Чайлахян, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5/6, 1249 (1938). [5] М. Х. Чайлахян, Бот. журн., **41**, № 4, 487 (1956). [6] A. Bocchi, F. Lona, R. M. Sachs, Plant Physiol., **31**, № 6. 480 (1956). [7] D. J. Carr, Physiol. plant., **6**, fasc. 4, 672, 680 (1953). [8] F. G. Gregory, Symp. Soc. Exp. Biol. Cambr., **2**. Growth, 1948, p. 75. [9] F. Lona, Boll. Soc. Ital. Biol. Speriment., **25**, 761 (1949). [10] G. Melchers, A. Lang, Biol. Zbl., **61**, H. 1/2, 16 (1941).

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ЗООЛОГИЯ

Э. А. ЗЕЛИКМАН

О СОЗРЕВАНИИ ГОНАД И ПЛОДОВИТОСТИ САМОК У МАССОВЫХ ВИДОВ БАРЕНЦЕВОМОРСКИХ ЭВФАУЗИИД

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 20 IX 1957)

В отечественной литературе имеются лишь общие сведения о биологии баренцевоморских видов рачков из сем. Euphausiidae ([1], [2], [4–7], [9]). Неоспоримое значение некоторых видов эвфаузиид в создании биомассы кормового планктона требует, однако, более пристального внимания к ним.

Методические трудности количественного учета очень подвижных и держащихся стайками взрослых эвфаузиид вынуждают искать косвенные пути определения запаса этих животных на исследуемой акватории, в данном случае — в прибрежье Мурмана. Одним из таких путей может явиться сопоставление плодовитости самок и численности их икры в планктоне.

Пятилетние исследования показали, что в прибрежных водах от Мотовского залива до мыса Канин Нос размножаются лишь два наиболее массовых вида — Thysanoessa inermis (Kröyer) и Th. raschii (M. Sars), количественные данные о численности икры и молоди которых уже получены ([3]). Другие неритические виды — Th. longicaudata Kröyer и Meganyctiphanes norvegica (M. Sars) — в прибрежной зоне не размножаются. При сборах 1953—1957 гг. не были найдены их самки с созревающими или зрелыми яичниками, хотя самцы со сперматофорами изредка попадались. Не была обнаружена и молодь этих видов от стадии науплия до стадии старших фурцилий. Анализ встреченной в прибрежье Мурмана икры эвфаузиид ([3]) также указывает на размножение в этой зоне только Th. inermis и Th. raschii, для которых и оказалось возможным определение сезонного состояния гонад и плодовитости самок. В прибрежных водах Мурмана нерестуют в основном двухлетние особи Th. inermis и Th. raschii длиной 22 мм и более, имеющие совершенно сформированные теликум и петазму. В размножающейся популяции есть небольшой процент особей крупнее 28 мм, т. е., очевидно, достигших трех лет. В литературе имеются лишь чрезвычайно отрывочные описания созревания гонад эвфаузиид, причем только для антарктической Euphausia superba Dana ([10–12]). Поэтому придется остановиться на фазах созревания подробнее.

Созревание половых продуктов у самцов обоих видов начинается, по меньшей мере, на месяц раньше, чем у самок. Рост семенников заметен уже в феврале, в марте почти все самцы имеют сперматофоры. Самки со зрелыми ооцитами встречаются лишь со второй половины апреля, в это время всего около 10% самок несет прикрепленные к теликуму сперматофоры. К середине мая (1953—1955 гг.) уже все самки, независимо от степени зрелости ооцитов, несут сперматофоры. Сперма поступает в теликум задолго до полного созревания яичника, на что указывает наличие самок с незрелыми ооцитами, несущих опустошенные сперматофоры. Видимо, сперма длительное время сохраняет способность к оплодотворению.

Созревание яичника у Th. inermis длится минимум три месяца — с февраля по апрель, у Th. raschii — примерно на две недели дольше. Однако при запаздывании или низком уровне весеннего «цветения» диатомовых (которое имело место в холодные годы — 1956 и, особенно, 1957 гг.) массовое созревание яичников, видимо, может задерживаться еще на полтора — два месяца, а различие между видами — возрастать.

В январе яичник имеет размер 1—2 мм и едва различим. На тотальном препарате при увеличении в 120 раз отдельные половые клетки еле заметны, все они одинаковой величины. Такое состояние яичника можно назвать зимней фазой. Со второй половины февраля яичник заметно вырастает, большинство ооцитов достигает размера 0,08—0,09 мм, при увеличении в 56 раз в них уже видны ядра. Более явным становится лопастное, дольчатое строение яичника. Описываемую стадию можно назвать I стадией развития яичника.

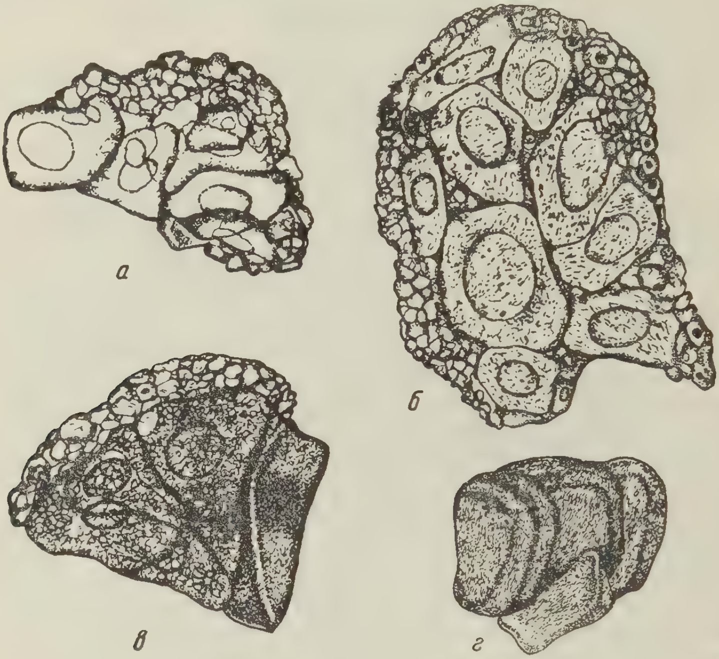


Рис. 1. Фрагменты яичника Thysanoessa inermis. *а* — II стадия, *б* — III стадия, *в* — IV стадия, *г* — V стадия. 120×

К середине марта можно наблюдать II стадию: яичник, размером приблизительно 3 × 4 мм, резко расчленен на отдельные латеральные лопасти; в центре каждой лопасти и в центре среднего непарного отдела дифференцируется группа ооцитов, обгоняющих в росте другие (рис. 1 *а*). Ооциты прозрачны, с большим овальным или круглым ядром; клетки преимущественно неправильной формы, размером до 0,15 — 0,25 мм. Это ооциты, находящиеся в первом периоде роста. Наружная сторона каждой лопасти яичника сплошь покрыта слоем чрезвычайно мелких фолликулярных клеток, представляющих собой резерв оогониев, и, быть может, играющих также роль питательных клеток. Участки фолликулярного эпителия можно видеть и между лопастями и часто даже между отдельными ооцитами, но сплошного покрытия развивающихся ооцитов фолликулярными клетками в этих случаях, по-видимому, не наблюдается.

В III стадии, обычно отмечаемой во второй половине ма́рта — начале апреля, можно констатировать начало второго периода роста ооцитов, сопровождающегося изменениями в их протоплазме. Плазма самых крупных ооцитов, находящихся уже в конце периода большого роста, становится непрозрачной, темной и грубо гранулированной, что, по-видимому, связано с усилением желткообразования (рис. 1 *б*). Ядро более не увеличивается. Размеры ооцитов колеблются от 0,22 до 0,30 мм. Общий вид яичника III стадии напоминает мякоть граната.

В начале апреля ооциты с гранулированной плазмой составляют подавляющее большинство клеток, имеющих видимое ядро (рис. 1 *в*); наступает IV стадия. На IV стадии яичник длиной до 13—15 мм простирается от 1-го сегмента головогруди до 2-го сегмента брюшка. Он перестает быть компактным, границы между лопастями сглаживаются. Эта стадия характеризуется, кроме того, появлением закончивших рост ооцитов, в которых ядро (при микроскопировании формалинового материала) заметить уже нельзя. Плазма их грубозерниста и прозрачна, уплощенные клетки многоугольны, тесно прилегают друг к другу, располагаясь косыми рядами. Фолликулярные клетки сохраняются, главным образом, по краям лопастей. Выросшие ооциты, в сущности, уже не связаны ни с яичником, ни друг с другом. Оболочки, отграничивающей перивителлиновое пространство зародыша, у ооцитов еще нет. Ооциты в конце большого роста, а позже и закончившие рост «безъядерные» ооциты первоначально появляются в центральной части непарного отдела яичника и в середине каждой из его лопастей. Иначе говоря, топографически созревание клеток идет от центра каждой доли гонады к ее периферии. По мере развития яичника в каждой его дольке (лопасти) остается все меньше ооцитов с прозрачной светлой плазмой, и они в виде капсулы окружают более зрелые клетки.

V стадия наблюдается нормально в конце апреля — начале мая, когда яичник как целое, собственно говоря, уже не существует. Он еще сохраняет немного фолликулярных клеток и очень мелких ооцитов с заметным ядром, которые начинают уже резорбироваться. Все органы, размещающиеся в головогруди, предельно прижаты к карапаксу, прослойка жировой ткани сведена к минимуму, дорсо-латеральные мышечные тяжи утоньшены. Полость головогруди и частично двух брюшных сегментов занята рыхло лежащими выросшими ооцитами (сероватыми у Th. inermis и розоватыми у Th. raschii).

Такие ооциты, лежащие вблизи выводных отверстий яйцеводов, приобретают полусферическую форму и облекаются тонкой прозрачной перивителлиновой оболочкой, тесно прилегающей к зародышу. Размеры ооцитов близки к размерам зародыша в выметанной икринке соответствующего вида ([3]). Различия в диаметре ооцитов у самок разной величины не наблюдались.

Следует подчеркнуть, что описанная картина сезонных изменений в яичниках у Th. inermis и Th. raschii совершенно тождественна.

Приведенное здесь деление на стадии в общих чертах согласуется со схемой определения зрелости икры эвфаузиид, предложенной на основании изучения дальневосточных видов ([8]), и конкретизирует последнюю.

При вскрытии более полутора тысяч самок Th. inermis и Th. raschii, собранных в апреле—июле 1956—1957 гг., не были найдены особи с частично выметанными половыми продуктами. Видимо, нерест не начинается до созревания всей гонады, хотя ооциты в яичнике развиваются и не вполне синхронно. Следовательно, характер распределения в яичнике созревающих половых клеток и наличие в преднерестовой популяции самок с цефалотораксом, практически почти целиком заполненным готовыми к вымету икринками, свидетельствуют против допущения порционности икрометания у Th. inermis и Th. raschii. Нахождение в планктоне прибрежья Мурмана в течение двух-трех месяцев в году недробящейся икры обоих видов указывает лишь на неодновременное участие в процессах созревания и нереста всех самок (или всех популяций) данного вида, что при сравнительно большой и экологически разнородной акватории вполне естественно.

Зная тип созревания гонад, можно поставить вопрос о количестве икринок, выметанных одной самкой. Такая цифра (около 11 000 икринок), полученная при подсчете ооцитов у двух особей, имеется только для Euphausia superba ([10]). Представление о плодовитости баренцевоморских видов дает табл. 1. Следует оговорить, что при подсчете ооцитов с бинокуляром МБС-1 (ок. 8 ×, об. 4) учитывались клетки не менее 0,01 мм диаметром. Подсчет производился преимущественно в яичниках на IV стадии. Поэтому найден-

Таблица 1

Время сбора и вид эвфаузииды	Число самок, у которых подсчитаны ооциты	Пределы длины тела вскрытых самок, мм	Число ооцитов всех стадий		Число ооцитов, находящихся в периоде большого роста и выросших	
			в среднем у 1 самки	максимальное и минимальное из наблюдавшихся	в среднем у 1 самки	максимальное и минимальное из наблюдавшихся
3—8 IV 1956 г. Th. inermis f. neglecta	4	19,6—25,6	4 0	110—847	—	—
3—8 IV 1956 г. Th. inermis f. inermis	21	20,9—29,7	649	157—1644	—	—
VI—VII 1957 г. Th. inermis f. inermis	75	20,3—30,4	1150	133—3200	358	83—1185
VI—VII 1957 г. Th. raschii	45	21,85—29,69	1197	62—2200	398	181—700

ные для Th. inermis и Th. raschii величины плодовитости надо считать преуменьшенными примерно на 10%.

Из материалов таблицы следует, что более мелкая Th. inermis f. neglecta, видимо, и менее плодовита. У Th. inermis f. inermis в начале сезона размножения (апрель) меньше ооцитов, нежели у самок, размножающихся в разгар массового нереста, который в 1957 г. запоздал. Th. inermis f. inermis и Th. raschii продуцируют сходные количества яиц, выметывая, в среднем, около тысячи икринок. Чем крупнее самка, тем больше, в среднем, икринок она продуцирует; так, например, Th. inermis длиной 22—23 мм дают около 600 икринок; самки длиной 25—26 мм дают несколько более 1000, а самки длиной 28—29 мм более 2000. То же самое имеет место и для Th. raschii.

Все вышеизложенное позволяет примерно представить себе значение самок в титре планктона в период размножения. Максимальные из отмеченных в планктоне количеств икры обоих видов на стадиях до 16 бластомер включительно не превышают 1000 икринок в 1 м^3 в верхнем пятидесятиметровом слое. Согласно нашим наблюдениям, на восточном Мурмане дробление икринки до стадии 16 бластомер происходит в течение нескольких часов; это подтверждается и литературными данными ([12]). Максимальная численность икры (суммарно по всем стадиям вплоть до сформированного науплия) доходит до 2000 штук в 1 м^3. Число науплиев I стадии также не выше 1000 экз/м^3. Таким образом, если условно принять, что в зоне нереста самки эвфаузиид в поверхностных слоях воды распределены более или менее равномерно, то, исходя из цифры плодовитости одной особи, можно считать, что в 1 м^3 воды находится одна самка. Индивидуальный вес самок, размерные группы которых наиболее часты в нерестовой популяции, колеблется от 70 до 114 мг. Величинами такого порядка (на 1 м^3) и должны определиться численность и биомасса половозрелых самок Th. inermis и Th. raschii в весеннем планктоне прибрежья Мурмана. Максимальная весенняя биомасса зоопланктона этого района (на 1 м^3 всего для столба воды, сборы сетью Джеди), по данным лаборатории планктона Мурманской станции, достигает 300 мг. Приведенные расчеты показывают, что эта цифра должна быть увеличена не менее чем на 30%.

Мурманская биологическая станция
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
20 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Богоров, Тр. ВНИРО, **4** (1939). [2] В. Г. Богоров, Бюлл. МОИП, **49**, в. 2 (1940). [3] Э. А. Зеликман., Тр. Мурманск. биол. станции, **4** (1957). [4] Б. П. Мантейфель, Тр. Полярн. инст. рыбн. хоз. и океаногр., в. 2 (1938) [5] Б. П. Мантейфель, Тр. ВНИРО, **4** (1939). [6] Б. П. Мантейфель. Сборн., посвящ. научн. деят. почетн. акад. Н. М. Книповича. М., 1939. [7] Б. П. Мантейфель, Тр. Полярн. инст. рыбн. хоз. и океаногр., в. 7 (1941). [8] Л. А. Пономарева, Тр. Инст. океанол., **19** (1956). [9] В. А. Яшнов, Планктическая продуктивность северных морей СССР, М., 1940. [10] Н. Е. Bargmann, Discov. Rep., **14**, 325 (1937). [11] J. T. Ruud, Hvalråd, Skrift., № 2 (1932). [12] C. Zimmer, Euphausiacea, Leipzig, 1956. Bronn's Klassen und Ordnungen des Tierreichs, **5**, Abt. 1, Buch 6, Teil III, Lief. 1,

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 1

ЗООЛОГИЯ

Ю. И. СОРОКИН и А. Н. МЕШКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО УГЛЕРОДА C^{14} ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСВОЯЕМОСТИ ПРОТОКОККОВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ МОТЫЛЕЙ TENDIPES PLUMOSUS

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 8 III 1957)

Качественное и количественное изучение пищевых взаимоотношений и пищевых потребностей водных беспозвоночных является одной из наиболее актуальных проблем гидробиологии. Большую помощь в проведении подобных исследований может оказать применение изотопной методики. Тем не менее до сих пор эта методика не занимает надлежащего места в работе гидробиологов. Немногие авторы, применявшие изотопную методику ([1],[2]) метили организмы с помощью фосфата, содержащего P^{32}. Однако с помощью P^{32} питание водных животных можно изучать только качественно. Меченый фосфат, входящий в состав фосфорно-органических соединений пищевых объектов, подвергающихся метке, легко обменивается с неорганическим фосфатом в процессе клеточного обмена, и, следовательно, соотношение между P^{32} и органическим веществом в телах живых пищевых объектов и консументов постоянно изменяется. Поэтому использование организмов, меченных P^{32}, по нашему мнению, не может дать существенных преимуществ перед прямыми наблюдениями без использования изотопа.

Применяя для изучения пищевых связей изотоп углерода C^{14}, можно проводить не только качественные, но и строго количественные определения пищи, потребленной и усвоенной водными животными. В самом деле, определив радиоактивность углерода в 1 мг органического вещества пищевого объекта, меченного C^{14}, и активность C^{14} в консументах в конце опыта, мы можем рассчитать количество органического вещества, усвоенного из состава этого объекта, так как отношение C^{12}/C^{14} остается постоянным при превращениях углерода в процессе питания.

Мы разработали методику, с помощью которой оказалось возможным определить интенсивность усвоения протококковых водорослей мотылем Tendipes plumosus в условиях, близких к естественным. Одной из причин, побудивших нас к постановке этих опытов, явились данные ([3]), указывающие на то, что протококковые водоросли плохо усваиваются мотылем. В то же время эти водоросли являются прекрасным пищевым объектом для рачков-фильтраторов и содержат много питательных веществ.

Протококковые водоросли Scenedesmus метились C^{14} через фотосинтез с помощью $Na_2C^{14}O_3$. Из культур приготовлялись взвеси меченых водорослей, отмытых от радиоактивного карбоната; опыты проводились в чашках Петри, в которые наливалось по 3 мл воды и вносилось по 5—10 г ила. В чашки подсаживались мотыли по 5—7 штук в чашку, затем в чашки добавлялось по 5—10 мл взвеси меченых водорослей с активностью от $1 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^4$ имп/мл. Опыты снимались через 3—4 дня. Отмытые от ила мотыли помещались на несколько часов во взвесь ила для освобождения их кишечников, с тем чтобы учитывалось только усвоенное органическое вещество. Далее мотыли фиксировались, помещались на стекло в количестве 4—5 штук, высушивались, и под счетчиком определялась их радиоактивность с поправкой на самопоглощение излучения в толще объекта.

Количество органического углерода, усвоенного мотылями при переваривании водорослей за время опыта, мы вычисляли по следующему уравнению $C_м = \frac{C_в \cdot r}{R}$, где R — общая радиоактивность водорослей в имп/мл/мин; r — радиоактивность одного мотыля в имп/мин; $C_в$ — количество органического углерода водорослей во взвеси по мокрому сожжению в мг/мл. Скорость усвоения водорослей выражалась величиной самовозобновления органического вещества тела мотылей за 1 сутки:

$$\frac{C_м \cdot 100}{Kn} \; (\%),$$

где K — содержание органического углерода в одном мотыле и n — продолжительность опыта в сутки. Величина K (определенная путем мокрого сожжения) была равна 1,25 мг С. Контролем на поглощение C^{14}, не связанное с питанием, служили опыты с добавлением формалина.

Для сравнения была определена также интенсивность усвоения протококковых водорослей дафниями Daphnia longispina. Дафнии по 10—15 штук сажались в 100 мл воды, в которую вносилось по 0,5 мл взвеси меченых водорослей. Через 1—1,5 суток дафнии отмывались от радиоактивных водорослей и помещались в живом состоянии в воду на 2—3 часа для освобождения желудков. Затем они высушивались, и под счетчиком определялась радиоактивность их тел.

Таблица 1

Усвоение протококковых водорослей личинками Tendipes plumosus *

Вид корма	Продолжительность опыта, дни	Добавленная меченая культура, см³	Активность на объем добавленной культуры, имп/мин	Органический углерод водорослей, мг на 10 мл культуры	Число мотылей в опыте	Активность 1 мотыля с поправкой на самопоглощение, имп/мин	Усвоение углерода на 1 мотыля, мг·10^4	Самовозобновление углерода 1 мотыля за счет питания водорослями за сутки, %
Живые водоросли	4	10	123600	3,3	7	11	2,95	0,0059
Мертвые водоросли	4	10	123600	3,3	10	158	4,23	0,085
Живые водоросли	4	1	12360	3,3	10	4	1,06	0,002
Мертвые водоросли	4	1	12360	3,3	10	11	2,95	0,0059
Живые водоросли	3	12	1 762320	4,2	4	333	9,6	0,026
Мертвые водоросли	3	12	1 762320	4,2	4	2593	75,6	0,204
Гидролизат водорослей	5	10	127500	5,4	7	120	54,3	0,087
Контроль	4	10	86400	4,1	10	0	0	0
Контроль	4	1	8640	4,1	10	0	0	0

* Средние данные по двум повторностям.

Первые опыты показали, что живые протококковые водоросли усваиваются мотылями слабо. Самовозобновление составляет в этом случае величины порядка тысячных долей процента. В связи с этим мы предположили, что живые протококковые водоросли проходят через кишечник мотыля почти не перевариваясь. Для доказательства этого предположения мы провели ряд опытов с одновременным внесением в ил взвесей живых водорослей, водорослей, убитых нагреванием, и кислотных гидролизатов, приготовленных из тех же высушенных взвесей*. Результаты некоторых из аналогичных опытов, приведенных в табл. 1, показывают, что живые водоросли усваиваются во много раз хуже, чем те же водоросли, убитые кипячением, и их гидролизаты. Сравнительно хорошее усвоение гидролизата объясняется по-видимому тем, что личинки потребляют бактерий, которые развиваются на гидролизате, хотя и не исключено, что они питаются в этих условиях частично осмотическим путем.

---

* Гидролизаты готовились по методу Кизеля (4) и нейтрализовались щелочью.

Величины процента самовозобновления органического углерода в мотылях за счет меченых протококковых водорослей оказались сравнительно низкими, даже в опытах с убитыми водорослями и с гидролизатами они составили 0,07 — 0,2% за сутки. Такой низкий процент усвоения можно объяснить, с одной стороны, тем, что опыты ставились в условиях, близких к естественным. Водоросли добавлялись в болтушку ила, и поэтому они составляли лишь часть рациона мотылей. Действительно, как видно из табл. 1, внесение в 10 раз меньшего количества водорослей в ил снижает процент самовозобновления более, чем в 10 раз. Этот результат указывает также и на отсутствие избирательного поглощения мотылями водорослей из ила. С другой стороны, для опытов брались личинки последнего, 4-го возраста, которые растут медленно и у которых, следовательно, большая часть пищи расходуется на основной обмен. Однако полученные данные все же дают достаточно надежный материал для сравнения усвояемости мотылем различных видов пищи, так как при такой постановке опытов не нарушается нормальная жизнедеятельность животных и не вводятся искусственные факторы, влияющие на избирательность в отношении питания.

Таблица 2

Усвоение протококковых водорослей дафниями

Вид корма	Продолжительность опыта, дни	Добавленная меченая культура, см³	Активность на объем добавленной культуры, имп/мин	Органический углерод водорослей, мг на 10 мл культуры	Число дафний в опыте	Активность на 1 дафнию, имп/мин	Усвоение углерода на 1 дафнию, мг·10⁴	Самовозобновление углерода 1 дафнии за сутки, %
Живые протококковые водоросли	1,5	0,5	5 8040	3,9	4	61	2,05	2,4
Мертвые потококковые водоросли	1,5	0,5	5 8040	3,9	11	100	3,4	3,8

Результаты опытов с дафниями приводятся в табл. 2, они показывают, что в отличие от мотыля дафнии хорошо переваривают и усваивают живые протококковые водоросли. Процент самовозобновления у этих организмов оказался довольно большим и составил за сутки 2,4—3,8%. Эти величины фактически отражают истинную скорость возобновления тела дафний за счет питания водорослями, так как меченые водоросли составляют здесь главную массу рациона. Результаты описанных опытов указывают на большую перспективность применения радиоактивного углерода для изучения пищевых взаимосвязей в водоемах и физиологии питания водных организмов.

Институт исследования водохранилищ
Академии наук СССР

Поступило
8 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Б. Заварзина, Микробиология, 24, 31 (1955). [2] А. Г. Родина, А. С. Трошин, ДАН, 98, № 2 (1954). [3] О. Н. Русина Вопр. ихтиол., 6, 165 (1956). [4] Н. Н. Иванов, Методы физиологии в биохимии растений, 1935.